



# Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique

S. Soulet

## ► To cite this version:

S. Soulet. Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université Paris Sud - Paris XI, 2000. Français. NNT : . tel-00068309

**HAL Id: tel-00068309**

**<https://theses.hal.science/tel-00068309>**

Submitted on 11 May 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ORSAY**

**N° D'ORDRE : 6324**

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

**Présentée**

**Pour obtenir**

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

**PAR**

**STÉPHANE SOULET**

**SUJET : Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure  
apatitique**

**Soutenue le 24 novembre 2000 devant la commission d'examen composée de :**

**M. Serge BOUFFARD, Ingénieur CEA**

**Rapporteur**

**Mme Joëlle CARPENA, Ingénieur CEA**

**Examineur**

**M. Jacques CHAUMONT, Ingénieur de Recherche au CNRS**

**Directeur de thèse**

**M. Michel GENET, Professeur à l'Université Paris XI**

**Président**

**M. Jean-Claude KRUPA, Directeur de Recherche au CNRS**

**Invité**

**M. José-Antonio ODRIOZOLA, Professeur à l'Université de Séville**

**Rapporteur**

**M. Paul THEVENARD, Professeur à l'Université de Lyon**

**Examineur**

## RÉSUMÉ

L'incorporation d'actinide dans un matériau soumet ce dernier à l'action d'une particule alpha, de quelques MeV toujours associée au recul du noyau résiduel. Ce dernier avec une énergie d'une centaine de keV produit l'essentiel des dégâts d'irradiation. L'étude des analogues naturels a permis d'identifier les fluoroapatites à forte teneur en groupements phosphate comme matrices potentielles de conditionnement des actinides. Des travaux antérieurs, simulant la décroissance alpha dans la fluoroapatite phosphocalcique monocristalline ont mis en évidence un phénomène d'exfoliation et un recuit des défauts créés par les noyaux de recul par les ions hélium. Notre travail a montré que l'exfoliation ne peut pas se produire sur les matériaux apatitiques polycristallins (fluoroapatite phosphocalcique et fluoroapatite à un silicate) probablement grâce à l'évacuation de l'hélium hors des grains par un réseau de microcanaux aboutissant à la surface du grain et par la diffusion de l'hélium dans les joints de grains. En revanche ces chemins d'évacuation de l'hélium diminuent la résistance chimique de la fluoroapatite. De même, la vitesse de dissolution de l'apatite est fortement augmentée au-dessus d'un seuil d'endommagement correspondant à la percolation des défauts isolés et surtout en cas d'amorphisation totale. Concernant l'effet des noyaux de recul et de recuit par les particules alpha, une méthode d'étude originale reposant sur l'utilisation d'un microscope électronique à transmission couplé avec un implanteur d'ions a été mise au point. Ce dispositif a permis de réaliser des irradiations simulant la décroissance alpha et de suivre *in situ* l'évolution du désordre d'échantillons polycristallins. Il a été montré que pour toute la solution solide des fluoroapatites phospho-silicatées l'amorphisation se produit directement dans la cascade. De même, grâce à cette technique, l'efficacité du recuit par alpha a été mesurée sur différentes compositions d'apatite. Le principal résultat montre que l'efficacité du recuit par alpha dans la fluoroapatite diminue très rapidement avec l'augmentation du rapport  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  ce qui est en accord avec les conclusions de l'étude des analogues naturels. Elle diminue également lorsque l'anion fluor présent dans les tunnels est remplacé par un groupement hydroxyle. Au niveau de nos connaissances actuelles, le recuit par alpha semble être une propriété unique de la structure apatitique. Afin de modéliser le comportement des céramiques lorsqu'elles sont dopées avec des actinides nous avons établi, en tenant compte des vitesses de création et de guérison des défauts, l'équation différentielle gouvernant l'évolution du désordre en fonction du temps de stockage ou d'entreposage. La résolution de cette équation dans le cas de la fluoroapatite phosphocalcique et de la fluoroapatite à un silicate permet de conclure que ces deux matrices potentielles conserveront probablement leur structure cristalline au cours du stockage ou de l'entreposage.

## MOTS CLÉS

- Déchets nucléaires
- Actinides
- Matrices de conditionnement
- Apatites
- Irradiations
- Défauts isolés
- Microscopie *in situ*
- Modélisation

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers :

Jacques CHAUMONT,  
Les Commandants Yves BARON et Jean-Claude GALLOIS,  
Jean-claude KRUPA,  
Jean-Pierre NICOLLE,  
Hubert DOUBRE,  
Michel GENET,  
Monsieur Le DEPUTE-MAIRE Alain LEVERN,

pour avoir appuyé ma demande de libération anticipée du Service National auprès de l'Etat Major de la Marine ce qui m'a permis de faire cette étude.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'un Contrat de Formation par la Recherche du Commissariat à l'Energie Atomique. Il s'est déroulé au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CNRS-IN2P3) et en moindre mesure au CEN Cadarache (DCC/DESD/SEP/LEMC).

Je remercie très vivement mes trois directeurs de thèse, Jacques CHAUMONT, Jean-claude KRUPA et Joëlle CARPENA pour leurs bons conseils, leur disponibilité et leur amitié. Je dirais un mot très particulier pour Jacques, qui a su, par ses grandes qualités d'homme, assurer l'essentiel de ma formation et favoriser le travail d'équipe.

J'adresse mes sincères remerciements à, José-Antonio ODRIOZOLA, Serge BOUFFARD pour avoir bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Messieurs Michel GENET et Paul THEVENARD pour avoir participé à mon jury.

Un grand merci aux permanents du CSNSM : Sébastien GAUTROT, Odile KAITASOV et Marie Odile RUAULT avec qui j'ai travaillé pour les études de MET *in situ*, Claire PELISSIE et Catherine CLERC pour les travaux par faisceaux d'ions, ainsi que toute l'équipe administrative du CSNSM (Annie, Monique, Elisabeth, Jean-Luc, Claudine, Michèle...) pour leur travail et leur perpétuelle bonne humeur.

Enfin, j'adresserais un vif remerciement aux collègues, aux amis et à ma famille qui m'ont soutenu durant ces 3 ans, et en particulier, à ma femme Martine et à ma fille Amélie pour qui je n'ai pu être souvent disponible. Pour conclure, je remercie intensément mes parents pour m'avoir aidé et encouragé durant toute la durée de mes études.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>8</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>13</b>
<b>LA FLUOROAPATITE : PHASE HOTE DES ACTINIDES. REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS. PRESENTATION DE L'ETUDE.</b>	
<b>I. L'APATITE</b>	<b>14</b>
A. STRUCTURE APATITIQUE.	14
B. EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES APATITES SUR LEURS PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.	16
C. INCORPORATION D'ACTINIDES DANS LES APATITES FLUOREES.	17
<b>II. ÉTUDE DES APATITES NATURELLES</b>	<b>18</b>
A. LES BRITHOLITES DU MOLE IN OUZZAL	18
B. LES APATITES D'OKLO	19
1. <i>Le phénomène d'Oklo</i>	19
2. <i>Les apatites du site d'Oklo</i>	20
C. IDENTIFICATION DE LA FLUOROAPATITE A UN SILICATE COMME PHASE HOTE	21
<b>III. DESCRIPTION DES TRAVAUX ANTERIEURS REALISES SUR LA FLUOROAPATITE A UN SILICATE</b>	<b>22</b>
A. SYNTHÈSE	22
B. OBTENTION DE LA CERAMIQUE	22
C. CARACTERISATION	23
D. SIMULATION ATOMISTIQUE DE L'INCORPORATION D'ACTINIDES DANS LA FLUOROAPATITE A UN SILICATE	24
<b>IV. EFFET DE LA DESINTEGRATION ALPHA DANS UNE MATRICE APATITIQUE</b>	<b>25</b>
<b>V. COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION DES APATITES : REVUE DE LA LITTERATURE</b>	<b>26</b>
A. ACCUMULATION D'HELIUM : LE PHENOMENE D'EXFOLIATION D'UN MONOCRISTAL	26
B. EFFETS DE LA CREATION DE DEFAUTS PAR LES NOYAUX DE RECU $\alpha$	27
1. <i>Augmentation de la diffusion</i>	27
2. <i>Élévation de température liée à l'énergie stockée</i>	27
3. <i>Gonflement en volume sous irradiation</i>	28

4.	<i>Effet de l'amorphisation sur la vitesse de dissolution.....</i>	29
C.	LE RECUIT PAR ALPHA .....	31
<b>VI.</b>	<b>SIMULATION DE LA DESINTEGRATION ALPHA DANS LES APATITES : PRESENTATION DE L'ETUDE .....</b>	<b>34</b>
<b>VII.</b>	<b>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>36</b>
1.	<i>L'implanteur d'ions IRMA.....</i>	36
2.	<i>La microscopie électronique à transmission in situ.....</i>	37
3.	<i>L'accélérateur d'ions ARAMIS.....</i>	38
<b>CHAPITRE II-----</b>	<b>40</b>	
<b>ETUDES EXPERIMENTALES DE L'ACCUMULATION DE L'HELIUM RADIOGENIQUE DANS LA FLUOROAPATITE.</b>		
<b>I.</b>	<b>ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'HELIUM IMPLANTE DANS DES MONOCRISTAUX... 41</b>	
A.	INTRODUCTION .....	41
B.	ESSAI DE MESURE DE LA CONCENTRATION REELLE D'HELIUM. ....	42
1.	<i>Technique expérimentale .....</i>	42
2.	<i>Résultats.....</i>	43
C.	RECHERCHE D'UNE DIFFUSION SOUS CONTRAINTE .....	44
1.	<i>Principe de la mesure de la diffusion de l'hélium par ERDA.....</i>	44
2.	<i>Protocole.....</i>	46
3.	<i>Résultats.....</i>	46
D.	RECHERCHE D'UNE DIFFUSION SOUS IRRADIATION .....	47
1.	<i>Technique expérimentale .....</i>	47
2.	<i>Résultats.....</i>	48
E.	DISCUSSION .....	49
<b>II.</b>	<b>ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'HELIUM IMPLANTE DANS DES FRITTES .....</b>	<b>50</b>
A.	INTRODUCTION .....	50
B.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	50
1.	<i>La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).....</i>	50
2.	<i>Description et préparation des échantillons .....</i>	51
3.	<i>Procédure expérimentale .....</i>	52
C.	RESULTATS.....	53
D.	DISCUSSION .....	53

## **CHAPITRE III-----55**

### **EFFET DE LA DECROISSANCE ALPHA SUR LA DISSOLUTION DE LA FLUOROAPATITE.**

<b>I.</b>	<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>56</b>
A.	PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	56
B.	PRINCIPE DE LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE .....	57
C.	MESURE DE LA HAUTEUR DES CRENEAUX.....	58
<b>II.</b>	<b>RESULTATS .....</b>	<b>59</b>
A.	ATTAQUE CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON VIERGE .....	59
B.	ATTAQUE CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON IMPLANTEE EN HELIUM .....	60
C.	DISSOLUTION DE LA FLUOROAPATITE AMORPHE .....	62
<b>III.</b>	<b>DISCUSSION.....</b>	<b>64</b>

## **CHAPITRE IV-----65**

### **ETUDES EXPERIMENTALES DE LA CREATION DES DEFAUTS DANS LES APATITES.**

<b>I.</b>	<b>LES DIFFERENTS MECANISMES DE CREATION DE DEFAUTS DANS LES CERAMIQUES NUCLEAIRES .....</b>	<b>68</b>
A.	LE MODELE D'AMORPHISATION DIRECTEMENT DANS LA CASCADE.....	68
B.	LE MODELE D'AMORPHISATION PAR RECOUVREMENT DE CASCADES.....	70
C.	LES AUTRES MODELES .....	70
<b>II.</b>	<b>ÉTUDES EXPERIMENTALES DE LA FLUOROAPATITE .....</b>	<b>71</b>
A.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	71
1.	<i>Procédure.....</i>	<i>71</i>
2.	<i>Préparation des échantillons MET .....</i>	<i>72</i>
3.	<i>Géométrie et environnement des échantillons .....</i>	<i>72</i>
4.	<i>Principe de la mesure du désordre par la technique SAED.....</i>	<i>73</i>
5.	<i>Conditions d'utilisation du MET pour obtenir des résultats SAED comparables.....</i>	<i>75</i>
6.	<i>Mesure de l'intensité de l'anneau diffus .....</i>	<i>76</i>
B.	RESULTATS.....	79
C.	DISCUSSION.....	81

## **CHAPITRE V-----83**

### **ETUDE PAR FAISCEAU D'IONS DU RECUIR PAR ALPHA EN FONCTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES APATITES.**

#### **I. ETUDE DU RECUIR DES DEFATS. REVUE DE LA LITTERATURE ..... 84**

1. *Utilisation des analogues naturels* ..... 84
2. *Utilisation des traces de fission* ..... 85
3. *Utilisation des faisceaux d'ions* ..... 85

#### **II. ETUDE DU RECUIR PAR ALPHA EN FONCTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES APATITES..... 86**

- A. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ..... 86
- B. RESULTATS..... 90
  1. *Validation de la technique de MET in situ pour déterminer l'efficacité du recuit par alpha* ..... 90
  2. *Influence de l'anion sur le recuit par alpha*..... 92
  3. *Influence du rapport  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  sur le recuit par alpha*..... 93
- C. DISCUSSION ..... 93

## **CHAPITRE VI-----97**

### **COMPETITION ENTRE LA CREATION ET LA GUERISON.DES DEFATS DANS LES MATRICES APATITIQUES : MODELISATION DU NIVEAU DE DESORDRE.**

#### **I. ÉTABLISSEMENT DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE GOUVERNANT L'EVOLUTION DU DESORDRE DANS UNE MATRICE APATITIQUE..... 98**

- A. CREATION DES DEFATS..... 98
- B. RECUIR THERMIQUE..... 99
- C. RECUIR PAR ALPHA ..... 100
- D. MODELISATION DU DESORDRE DANS LES CONDITIONS DE STOCKAGE OU D'ENTREPOSAGE DES EMETTEURS  
ALPHA ..... 103

#### **II. APPLICATION DU MODELE AUX FLUOROAPATITES ..... 105**

- A. LOI DE LA DESINTEGRATION RADIOACTIVE..... 105
- B. DETERMINATION DES PARAMETRES DE CREATION ET DE RECUIR ..... 107



1.	<i>Terme de création de défauts, <math>V_0(T)</math></i> .....	107
2.	<i>Terme de recuit thermique, <math>R(T)</math></i> .....	108
3.	<i>Terme de recuit par alpha, <math>c(T)</math></i> .....	109
C.	ÉVALUATION DU DESORDRE DANS LES FLUOROAPATITES.....	110
D.	DISCUSSION.....	112
<b>CONCLUSION</b> -----		<b>114</b>
<b>ANNEXES</b> -----		<b>119</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> -----		<b>138</b>

# **INTRODUCTION**

Pour assurer son avenir, l'industrie nucléaire doit continuer à produire un kilowattheure à un prix compétitif et être acceptée par l'opinion publique. Cette acceptation passe par une bonne politique de gestion des déchets radioactifs. Le stockage des déchets de haute activité et à vie longue en couche géologique profonde ou leur entreposage de longue durée en surface sont des solutions envisagées. Quelle que soit la solution retenue, elle nécessite l'incorporation des déchets dans des matériaux de confinement capables de les isoler de la biosphère. Ces matrices doivent être thermiquement et chimiquement stables sur des périodes pouvant atteindre plusieurs millions d'années. Actuellement, les déchets de haute activité sont incorporés dans des verres borosilicatés, une phase métastable capable d'accepter de nombreux éléments étrangers sans perdre ses propriétés intrinsèques. Pour le conditionnement des éléments à vie courte comme certains produits de fission, ce matériau, par nature amorphe, est bien adapté. En revanche, pour le conditionnement d'éléments à vie longue comme certains actinides, la relative solubilité de cette matrice peut poser un problème. Pour garantir la sûreté du site de stockage ou d'entreposage, il est donc nécessaire que le matériau de conditionnement soit choisi sur la base de sa durabilité chimique et physique. Dans ce cadre, et compte tenu de la multiplication des diverses sources de déchets nucléaires, le développement de nouvelles matrices nettement plus stables comme les matériaux vitro-cristallins et les céramiques, est à l'étude pour conditionner les radionucléides séparément. Les radionucléides doivent être intégrés dans la structure de ces phases cristallines afin d'assurer un bon confinement. L'utilisation de telles phases est particulièrement intéressante pour les actinides émetteurs alpha, car leur relâchement dans la biosphère doit impérativement être évité compte tenu de leurs fortes radiotoxicités principalement en cas d'ingestion. La radioactivité des actinides se traduit par l'émission d'une particule alpha à laquelle est associée le recul du noyau émetteur (recul  $\alpha$ ). Les effets de la particule alpha et de son noyau de recul sur le réseau hôte peuvent avoir de graves conséquences sur la comportement à long terme de la matrice. En effet, les atomes d'hélium issus de la thermalisation des particules alpha peuvent en s'accumulant dans le réseau produire de fortes contraintes et le recul alpha qui produit l'essentiel des dégâts d'irradiation, peut conduire à l'amorphisation partielle ou totale de la matrice. Or la vitesse de dissolution de la céramique augmente toujours en cas d'amorphisation de la matrice. Par ailleurs, le gonflement en volume associé à l'amorphisation et l'accumulation d'hélium produisent des contraintes qui peuvent fissurer le matériau et donc augmenter sa surface spécifique d'attaque par l'eau. L'effet des contraintes et la moindre résistance chimique de la céramique en cas d'amorphisation augmentent tous deux le risque de relâchement des actinides dans la

biosphère. Cependant les particules alpha émises peuvent aussi avoir un effet positif dans une matrice de conditionnement des actinides. En effet, il a été montré sur la fluoroapatite phosphocalcique que les défauts créés par les noyaux de recul pouvait être recuit par le dépôt d'énergie électronique des particules alpha.

Certains minéraux naturels contenant des actinides, appelés analogues naturels ont confiné des radionucléides sur des périodes de temps longues pouvant atteindre deux milliards d'années et cela malgré la corrosion aqueuse, les événements thermiques et l'auto-irradiation. Certains d'entre eux, tels que des minéraux de structure apatitique, ont été trouvés avec une très bonne cristallinité en dépit d'une dose cumulée d'événements alpha supérieure à trois fois leur dose critique d'amorphisation [Carpéna 1]. Cette résistance ne peut s'expliquer que si des mécanismes de recuit des défauts ont opéré sur les grandes périodes de temps considérées, ce qui en fait des matrices potentielles de conditionnement des actinides. Cependant, dans un stockage ou un entreposage en surface, les débits de dose seront 5 à 10 ordres de grandeur supérieurs à ceux subis par les analogues naturels. Nous pouvons donc conclure que si l'observation des minéraux naturels a permis d'identifier les phases hôtes des actinides présentant certaines garanties de durabilité, ces études ne sont pas suffisantes pour prédire la tenue à long terme de ces matrices dans le cas d'un stockage ou d'un entreposage.

L'examen de la littérature concernant les céramiques envisagées pour le conditionnement des actinides, révèle l'existence d'un grand nombre d'études sur la création de défauts par dopage avec des actinides à période courte et surtout par irradiation avec des particules simulant l'effet des reculs alpha. Ces travaux sont principalement axés sur la comparaison des doses nécessaires à l'amorphisation totale de ces céramiques. Or ces doses, dans la gamme de température attendue pour la matrice, varient au maximum d'un facteur 2 entre les différents matériaux de conditionnement potentiels [Weber 1], alors que pendant toute la durée du conditionnement des actinides la dose cumulée sera une vingtaine de fois supérieure à la dose critique d'amorphisation de la céramique [Chaumont 1]. La destruction de la structure cristalline de ces matrices sera donc très rapide, à moins que comme dans le cas de certains analogues naturels, des mécanismes de recuit soient assez efficaces pour contrebalancer l'augmentation des débits de dose. L'étude de la création des défauts est donc une information nécessaire mais insuffisante pour évaluer le comportement à long terme d'une matrice. Pour prédire son comportement vis à vis de l'irradiation, il est fondamental d'étudier également les cinétiques de recuit des défauts. Comme la littérature n'offre qu'un nombre très limité d'études s'y rapportant, nous avons développé, dans le cadre de ce travail, une approche différente et originale reposant sur la mesure systématique des cinétiques non

seulement de création mais aussi de recuit des défauts induits par les noyaux de recul  $\alpha$  [Chaumont 1]. Ces données expérimentales, grâce à un modèle que nous avons établi, permettent de prévoir l'évolution du niveau d'endommagement d'une matrice de confinement pendant tout le temps nécessaire à l'immobilisation des actinides, en fonction de leurs concentrations et de leurs périodes. A partir de ce modèle décrivant l'évolution du désordre, il est possible de calculer la concentration maximum d'actinide incorporable dans une matrice lui permettant de conserver sa structure cristalline et donc ses propriétés initiales pendant tout le temps d'immobilisation des émetteurs alpha.

Certains matériaux de la famille des apatites présentent des propriétés physico-chimiques qui en font des matrices potentielles de confinement des déchets nucléaires [Carpena 2]. L'étude des analogues naturels a permis d'identifier la fluoroapatite contenant un groupement silicate comme un minéral hôte des actinides pouvant être utilisé comme matrice de conditionnement.

Après une description de la structure et des propriétés des apatites, le chapitre I rappelle les éléments qui ont conduit au choix de cette composition à partir de l'étude des minéraux naturels. Les travaux déjà réalisés sur des analogues synthétiques de cette apatite sont ensuite présentés ainsi qu'une synthèse des données disponibles dans la littérature sur le comportement sous irradiation des apatites. Cette synthèse mettra en lumière les quatre thèmes suivants qui doivent être étudiés pour prévoir le devenir de la matrice apatitique : (i) l'accumulation de l'hélium radiogénique, (ii) l'impact de la décroissance alpha sur la vitesse de dissolution, (iii) la création des défauts par les noyaux de recul alpha, (iv) le recuit de ces défauts par les particules alpha. Ces quatre axes de travail font l'objet des études expérimentales présentées dans les chapitres II, III, IV et V.

Le chapitre II est plus particulièrement consacré aux effets de l'accumulation de l'hélium dans des frittés et dans des monocristaux de fluoroapatite. Ce travail expérimental a pu être mené grâce à des techniques d'analyse par faisceau d'ions telles que la Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) et l'Analyse par Détection des Reculs Elastiques (ERDA).

Le chapitre III présente une première approche de l'effet de l'irradiation sur la vitesse de lixiviation de la fluoroapatite. Les effets sur la vitesse de dissolution de l'irradiation par les noyaux de recul et de l'accumulation d'hélium dans la matrice seront considérés séparément.

Les études expérimentales développées dans les chapitres IV et V sont vouées respectivement à la mesure de la création et de la guérison de défauts dans les apatites. Pour faire ces études des faisceaux d'ions sont utilisés avec des conditions d'irradiation permettant de simuler au mieux les effets de la décroissance alpha. Ces études nécessitent un suivi du niveau de désordre de l'échantillon au cours de l'irradiation. Elles ont été réalisées grâce à une installation unique en France, basée à Orsay au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM), consistant en un Microscope Électronique à Transmission (MET) en ligne avec un implanteur d'ions. Cet ensemble expérimental permet d'effectuer des irradiations *in situ*, et grâce à une méthode mise au point au cours de ce travail [Soulet 1], de suivre l'évolution du désordre par la technique de Diffraction des Électrons en Aire Sélectionnée (SAED)[Soulet 2 et 3]. Cette utilisation particulière de la microscopie *in situ* est relativement originale et est applicable à des échantillons frittés ou monocristallins.

Grâce à ces mesures de la création et de la guérison des défauts, l'évolution du taux d'endommagement de la matrice apatitique au cours du stockage ou de l'entreposage peut être prédite et discutée dans le chapitre VI.

# **Chapitre I**

## **LA FLUOROAPATITE : PHASE HÔTE POTENTIELLE DES ACTINIDES**

### **REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS**

#### **PRESENTATION DE L'ETUDE**

L'idée d'utiliser les apatites pour confiner les déchets nucléaires et en particulier les actinides, émetteurs alpha, est née de la géochimie. En effet, des études sur la géochimie des roches profondes ont permis de révéler le comportement remarquable de certaines apatites, tel leur très grande stabilité thermique et chimique sous irradiation, au cours des temps géologiques. L'apatite est le minéral phosphaté le plus abondant sur la terre et il se forme dans une large variété d'environnements. C'est ainsi qu'en milieu naturel, tous les phosphates de calcium évoluent vers la forme la plus stable : l'apatite. Ces apatites naturelles contiennent généralement une grande quantité d'éléments à l'état de traces car elles possèdent une structure cristallographique stable capable d'incorporer de nombreux atomes étrangers représentant environ un tiers de la classification périodique des éléments.

Après une présentation des propriétés des apatites, le présent chapitre résumera les arguments qui ont conduit à l'identification de la fluoroapatite à un silicate comme phase hôte potentielle des actinides. Les travaux antérieurs réalisés sur cette composition particulière seront ensuite rappelés ainsi que les données disponibles concernant le comportement sous irradiation des apatites. En conclusion le but de notre étude qui s'inscrit dans la logique des travaux antérieurs sera présentée, ainsi qu'une description des dispositifs expérimentaux utilisés mettant en œuvre des faisceaux d'ions.

## I. L'apatite

### A. Structure apatitique.

Les apatites de formule générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial : P63/m).

(i) Me représente un cation généralement bivalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents ( $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $K^+$ ...) ; des cations trivalents ( $RE^{3+}$  (terres rares),  $Al^{3+}$  ;  $An^{3+}$  (actinides)...) et des cations tétravalents ( $U^{4+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ , ...).

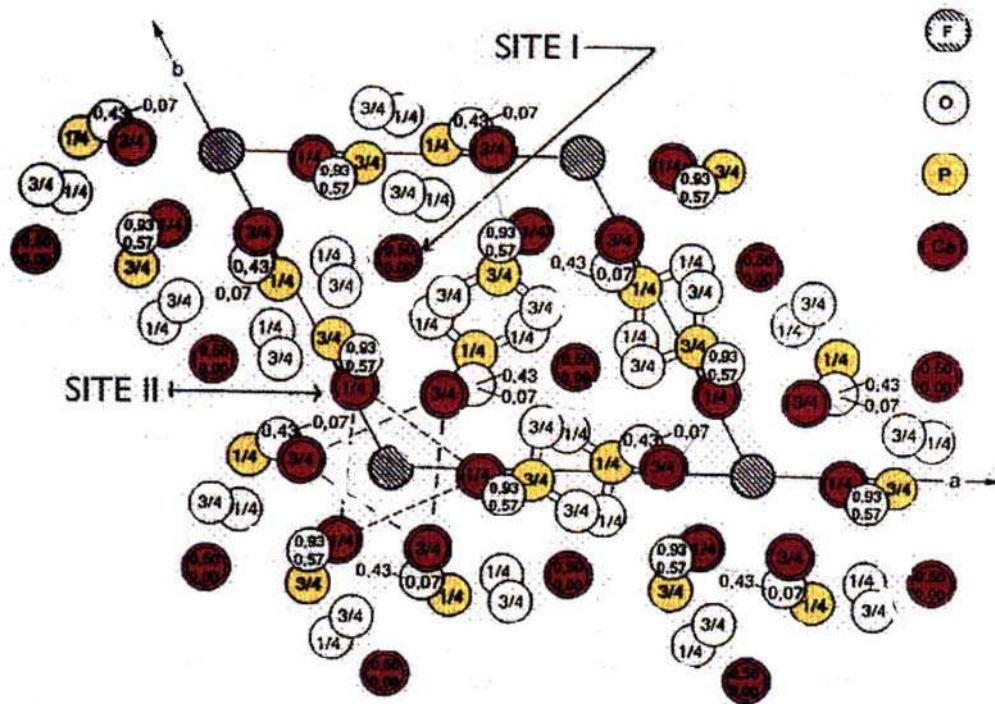
(ii)  $XO_4$  est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$  pouvant être substitué par un groupement tétravalent ( $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ ...) voire bivalent ( $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ...).

(iii) Y est un site occupé par un anion souvent monovalent ( $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ...) et parfois bivalent ( $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ...). Des lacunes peuvent également être localisées sur ce site Y.

Ces différentes substitutions sont souvent couplées pour conserver l'électroneutralité de la structure apatitique. Elles peuvent entraîner une variation des paramètres de maille a et c car les ions substitués sont rarement de taille identique. Pour présenter la structure apatitique,



nous considérerons la fluoroapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , qui est la composition la plus abondante dans la nature. Elle présente des paramètres de maille :  $a = 0.9372 \text{ nm}$  et  $c = 0.6885 \text{ nm}$  [Sudarsanan]. L'arrangement quasi compact des groupements anioniques ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) forment le squelette de cette structure et fait apparaître deux types de tunnels (figure I-1).



**Figure I-1** : Projection dans le plan de base de la fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [Young]

Le premier, de diamètre égal à environ  $0.25 \text{ nm}$  est formé des 4 cations  $\text{Ca}^{2+}$  par maille, chacun étant entouré de 9 atomes d'oxygène. Cet arrangement définit un site appelé Me I (symétrie de site  $C_3$ ) placé sur les axes ternaires du cristal. Le second tunnel, de diamètre de l'ordre de  $0,3$  à  $0,45 \text{ nm}$ , contient en sa périphérie les autres cations  $\text{Ca}^{2+}$  localisés sur le site cationique appelé Me II, de coordinence 7 et de symétrie de site  $C_s$ . Chaque  $\text{Ca}^{2+}$  (Me II) est entouré de 6 atomes d'oxygène qui définissent un tunnel dans lequel se situe l'anion fluor (figure I-1). Les sites Me II sont situés aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de la maille suivant l'axe  $c$  et forment des triangles équilatéraux alternés autour d'un axe de symétrie 6 hélicoïdal. Les ions en site Y (*e.g.* les ions fluor) sont disposés sur l'axe de ces tunnels et leur localisation sur l'axe varie suivant la nature chimique de l'anion Y. Ces anions sont relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. Le diamètre du tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise divers échanges [Samec, Wright].

On voit donc que la structure apatitique est complexe et que sa souplesse permet l'incorporation de divers radionucléides. Cependant, les différences de composition chimique modifient les propriétés et seules certaines apatites seront bien adaptées au confinement des actinides.

### ***B. Effet de la composition chimique des apatites sur leurs propriétés physico-chimiques.***

Les apatites sont thermodynamiquement très stables avec une enthalpie de formation de l'ordre de  $\Delta H_f^\circ = -6,8 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  pour la fluoroapatite phosphocalcique [Zhu]. Les valeurs pour les autres compositions sont relativement dispersées tout en restant du même ordre de grandeur ( $10^6 \text{ J.mol}^{-1}$ ). La stabilité thermique des apatites dépend fortement de leur composition. La température de décomposition atteint  $1200^\circ\text{C}$  pour la fluoroapatite phosphocalcique et  $1500^\circ\text{C}$  pour les apatites silicatées [Elliot]. L'hydroxyapatite au-delà de  $1000^\circ\text{C}$  se transforme en une oxy-hydroxyapatite en perdant de l'eau, puis se décompose de façon complexe au-delà de  $1250^\circ\text{C}$  [Riboud]. Les apatites fluorées sont thermodynamiquement plus stables que les apatites hydroxylées ou les apatites chlorées [Zhu].

L'apatite est extrêmement peu soluble en milieu neutre ou basique [Elliot]. De plus, la solubilité est rétrograde, elle diminue lorsque la température augmente [Valyashko, Ewing 1]. Duff et al ont montré qu'en milieu acide, la fluoroapatite est plus stable que l'hydroxyapatite ou que la chloroapatite [Duff]. Par ailleurs, la composition chimique des apatites joue un rôle majeur vis à vis de la résistance à la dissolution aqueuse. C'est ainsi que des travaux en cours mettent en évidence une augmentation de la résistance chimique avec l'introduction d'anion silicate dans la fluoroapatite phosphocalcique [Carpéna 3].

Certains minéraux apatitiques contenant des émetteurs alpha et donc soumis à l'auto-irradiation alpha ont conservé une bonne cristallinité au cours des temps géologiques. Ceci indique une propension à l'auto-guérison des dégâts d'irradiation [Carpéna 4]. Cette résistance à l'auto-irradiation est variable selon les apatites car les dégâts d'irradiation vont être plus ou moins stables suivant la composition chimique. Ainsi, l'étude du recuit thermique de traces de fission induites dans des apatites naturelles de différentes compositions révèle, que la guérison thermique des défauts est plus facile dans les apatites fluorées que dans les apatites chlorées. Il en est de même pour les apatites de plus en plus substituées sur les sites cationiques [Carpéna 5].

### ***C. Incorporation d'actinides dans les apatites fluorées.***

Pour introduire des quantités appréciables d'actinides dans la fluoroapatite phosphocalcique ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ), il est nécessaire de modifier sa composition chimique.

Quatre voies différentes de substitution d'atomes peuvent être envisagées [Carpéna 5] :

(i) Deux cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ) peuvent se substituer à un actinide tétravalent ( $\text{An}^{4+}$ ), toutefois la synthèse d'un tel composé à partir d'une apatite totalement phosphatée et fluorée n'a jamais été réalisée.

(ii) Deux cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ) peuvent aussi être remplacés par un actinide trivalent ( $\text{An}^{3+}$ ) et un anion monovalent ( $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ ), mais cette dernière substitution augmente souvent la vitesse de dissolution des céramiques.

(iii) Un cation ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et un anion ( $\text{F}^-$ ) peuvent être remplacés par un actinide trivalent et un anion bivalent (tel que  $\text{O}^{2-}$ ), mais l'apatite n'est alors plus totalement fluorée et perd une partie de sa stabilité chimique.

(iv) Plusieurs substitutions couplées peuvent être envisagées telles que : ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )  $\equiv$  ( $\text{An}^{3+ \text{ ou } 4+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ). On obtient alors un matériau de la famille des britholites caractérisé par des teneurs en groupement silicate et en groupement phosphate variables. Une solution solide continue existe entre les deux compositions extrêmes : le pôle phosphate :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et le pôle silicate :  $\text{Ca}_4(\text{RE})_{6-x}\text{An}_x(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ . [Boyer 1 et 2].

Seule cette dernière voie est envisageable pour le conditionnement des actinides. Le meilleur rapport  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  au regard des propriétés nécessaires au confinement, a pu être déterminé à partir de l'étude des apatites naturelles décrite ci-après.

## II. Étude des apatites naturelles

Le phénomène de métamictisation correspond à la détérioration du réseau cristallin d'un minéral par auto-irradiation, due essentiellement à la présence d'émetteurs alpha [Ewing 2]. L'étude des apatites naturelles va donc permettre d'identifier les compositions ayant incorporé des actinides sans pour autant être métamictes. En règle générale, les apatites sont très rarement trouvées à l'état métamicté, seules certaines variétés de britholites alumineuses ou d'apatites contenant peu de groupements phosphate ont été signalées métamictes [Lindberg, Weber 2].

### ***A. Les britholites du môle In Ouzzal***

En se basant sur ces considérations [Sère, Carpéna 1 et 5], l'utilisation d'analogues synthétiques des apatites naturelles en tant que matrice de stockage des actinides a été envisagée et constitue un axe de recherche déjà très engagé au Commissariat à l'Energie Atomique [Carpéna 2, 6, 7 et 8, Bros]. L'origine de ces études remonte à l'observation de minéraux cristallisés de structure apatitique dans le môle In Ouzzal dans le Hoggar (sud de l'Algérie) [Carpéna 1], de composition chimique :  $\text{Ca}_{10-x}(\text{RE}, \text{U}, \text{Th})_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{F}, \text{Cl})_2$ . Les minéraux de cette famille de britholites ont reçu des doses d'irradiation comprises entre  $1,1 \times 10^{19}$  et  $3 \times 10^{19}$  événements  $\alpha/\text{g}$  à cause de la présence d'uranium et de thorium dans leur réseau cristallin. Le calcul de ces doses d'irradiation est présenté en Annexe A, et les résultats obtenus pour différents échantillons de britholite de ce gisement sont donnés dans le tableau I-1. Ils sont à comparer au nombre d'événements alpha par gramme qui sont nécessaires pour rendre complètement métamicté une apatite en l'absence de recuit. Ces doses critiques d'amorphisation sont de l'ordre de  $5 \times 10^{18}$  événements  $\alpha/\text{g}$  pour une apatite totalement phosphatée [Ewing 3, Wang 1] et  $10^{19}$  événements  $\alpha/\text{g}$  pour une apatite totalement silicatée [Weber 1 et 3]. Certaines apatites du môle In Ouzzal ont donc reçu une dose 2 à 3 fois supérieure à la dose nécessaire pour leur amorphisation sans pour autant être métamictes. Le tableau I-1, indique l'état cristallin dans lequel ces minéraux ont été trouvés, en fonction de leur composition chimique. On constate que seuls les minéraux apatitiques à forte teneur en silicate sont métamictes. Ce résultat est en accord, d'une part, avec l'amorphisation de la céramique  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée avec  $^{244}\text{Cm}$  [Weber 1 et 3], et d'autre part, avec l'observation d'un état partiellement ou complètement métamicté dans des apatites naturelles contenant des quantités appréciables de terres rares, d'actinides et de groupements silicates

[Lindberg]. Par ailleurs, la métamictisation des apatites possédant les plus fortes teneurs en silicate pourrait également être en partie associée à de plus faibles teneurs en fluor compensées par du chlore (tableau I-1) [Carpéna 5].

Grâce aux minéraux du môle In Ouzzal, il a été montré qu'une fluoroapatite à forte teneur en phosphate est plus indiquée pour le conditionnement des actinides [Carpéna 6, Boyer 1]. Ces observations ont été confortées par l'étude des minéraux d'Oklo [Sère, Carpéna 7].

échantillons	Ca	Si	P	F	U (ppm)	Th (ppm)	Evénements (/g)	Etat
<b>INH604</b>	8.90	0.67	5.28	1.54	315	6000	$1.29 \cdot 10^{19}$	cristallin
<b>INH187</b>	8.29	1.12	4.82	1.60	150	9000	$1.64 \cdot 10^{19}$	cristallin
<b>INH604</b>	7.70	1.76	4.15	1.56	350	14000	$2.67 \cdot 10^{19}$	cristallin
<b>INH604</b>	6.20	3.44	2.70	1.22	300	18000	$3.30 \cdot 10^{19}$	métamictite
<b>INH603</b>	4.56	5.41	0.64	1.06	280	9000	$1.77 \cdot 10^{19}$	métamictite
<b>INH603</b>	4.15	5.76	0.69	1.30	350	14000	$2.67 \cdot 10^{19}$	métamictite

**Tableau I-1 : I. Etat cristallin en fonction de nombre cumulée d'événements alpha [Soulet 3] pour des analogues naturels d'apatites âgés de  $2.1 \cdot 10^9$  ans, de formule chimique:  $\text{Ca}_{10-x}(\text{REE}, \text{U}, \text{Th})_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{F}, \text{Cl})_2$ . (Môle d'In Ouzzal [Carpéna 1]).**

## **B. Les apatites d'Oklo**

### **1. Le phénomène d'Oklo**

L'analyse isotopique du rapport  $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ , universellement égal à  $(7,254 \pm 0.007) \times 10^{-3}$ , dans des échantillons d'uranium naturel de la mine d'Oklo au Gabon a montré un rapport anormalement faible  $(7.171 \pm 0.010) \times 10^{-3}$  [Boudu]. L'explication proposée est que des réactions nucléaires de fission ont eu lieu il y a deux milliards d'années dans ce gisement d'uranium du Gabon. Elle s'est imposée après l'analyse isotopique des terres rares présentes dans ce minerai [Dozol]. En effet, la fission de  $^{235}\text{U}$  produit des isotopes de terres rares dans des proportions différentes des proportions naturelles. Différents foyers de réactions nucléaires se sont déclenchés à 3 kilomètres sous terre grâce à différents facteurs : (i) la présence d'eau qui a pu jouer le rôle de modérateur, (ii) la température, (iii) l'absence de

substance neutrophage, (iv) le rapport isotopique  $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$  qui il y a deux milliards d'années avait une valeur proche de celle actuellement utilisée pour fabriquer le combustible nucléaire.

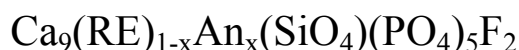
Ces véritables réacteurs nucléaires, au nombre de 16, ont donc fonctionné durant des périodes allant de 600000 ans à un million d'année en produisant de l'énergie et des déchets nucléaires. L'accumulation, il y a deux milliards d'années dans les zones de réaction, de quantités appréciables de produits de fission et de transuraniens permet d'obtenir actuellement des renseignements très précieux sur le confinement géologique de ces éléments [Sère].

## **2. Les apatites du site d'Oklo**

Des cristaux d'apatites formés pendant l'activité nucléaire ont incorporé une multitude d'éléments tels que l'uranium, le plutonium et des produits de fission (Sr, I, Zr, Hf...) soit directement dans leur structure, soit sous forme d'inclusions [Sère]. Ces apatites phosphocalciques fluorées montrent un faible degré de substitution du phosphore par du silicium sur le site tétraédrique (0.14 atomes par maille). Le calcium reste l'élément majeur du site cationique, et peut être substitué par un grand nombre d'éléments : Mg, Sr, Mn, Fe, Pb, Na, Th, U, Al, La, Ce, Nd, Mo, Ge [Sère]. Ces apatites ont résisté à des fortes doses d'irradiation neutronique, de radiations  $\beta$  et  $\gamma$ . En revanche, selon Sère et al, les quantités d'uranium et de thorium réellement incorporées dans le réseau cristallin et non sous forme d'inclusions sont relativement faibles [Sère]. Elles sont souvent inférieures à 100 ppm pour le thorium et varient entre 10 et 1000 ppm pour l'uranium suivant la localisation de l'échantillon d'apatite par rapport au cœur du réacteur. En conséquence les doses d'irradiation alpha ou le nombre cumulé d'événements alpha dans ces minéraux est au maximum égal à  $8 \times 10^{18}$  événements  $\alpha/\text{g}$  (annexe A) ce qui ne représente guère plus d'une fois la dose nécessaire à l'amorphisation du matériau. Cette dose ne permet donc pas de conclure sur la résistance à long terme à l'auto-irradiation alpha de ces minéraux à la différence des britholites du môle d'In Ouzzal. On peut seulement dire que ces minéraux apatitiques, formés pendant les réactions nucléaires, ont confiné des faibles quantités d'actinides sur des périodes de temps géologiques en résistant à des taux d'irradiation externe élevés, mais également à la température et à la corrosion aqueuse [Sère, Carpéna 2 et 8, Bros].

### ***C. Identification de la fluoroapatite à un silicate comme phase hôte***

En conclusion de ces études l'analogie synthétique des apatites naturelles pouvant être utilisé comme matrice de conditionnement des actinides, a la formulation suivante [Carpéna 8] :



(i) Elle est majoritairement fluorée :  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{F}_2$ , la teneur en fluor pouvant varier de 1,5 à 2.

(ii) Les actinides sont incorporés sur les sites cationiques Me. Cette apatite est principalement phosphocalcique avec une compensation de charge se faisant à l'aide de groupements silicate :  $\text{Ca}_{10-y}\text{An}_y(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{SiO}_4)_y\text{F}_2$ .

(iii) Les minéraux naturels indiquent que le rapport  $\text{SiO}_4 / \text{PO}_4$  doit être relativement faible pour garantir une bonne tenue à l'auto-irradiation alpha. Les résultats actuels, et surtout les observations géologiques tendent à montrer que les composés contenant une terre rare, et un groupement silicate par maille offrent le meilleur compromis entre la résistance aux dégâts d'irradiation et la résistance à la lixiviation [Carpéna 6]. Les terres rares ont été choisies comme analogues chimiques des actinides mineurs trivalents. En particulier, le gadolinium trivalent ( $4f^7$ ) simule très bien le comportement du curium trivalent ( $5f^7$ ). De plus si l'élément à conditionner est le plutonium l'équilibre des charges selon la valence du plutonium (partie III-D de ce chapitre) peut être réalisé par la présence du gadolinium qui se révèle par ailleurs fort utile comme capteur de neutrons [Sère].

(iv) Dans le gisement de britholite d'Oka au Québec, seule la composition à un silicate a été trouvée. Elle est donc le seul témoin de l'existence de la solution solide de britholite dans les conditions propres à ce milieu naturel [Hugson]. Cette observation ainsi que les données concernant les apatites naturelles du gisement du môle In Ouzzal [Carpéna 1], ont motivé l'étude prioritaire de la fluoroapatite mono-silicatée [Boyer 1 et 2, Carpéna 8]. Cette formulation permet d'incorporer des quantités importantes d'actinides et d'éviter probablement l'amorphisation de la matrice au cours du stockage. A titre d'exemple, dans cette composition  $\text{Ca}_9(\text{RE})_{1-x}\text{An}_x(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ , 10% en poids d'actinides trivalents pourraient être incorporés si x est voisin de 0,5.

### **III. Description des travaux antérieurs réalisés sur la fluoroapatite à un silicate**

#### **A. Synthèse**

Les britholites peuvent être synthétisées par voie sèche en mettant en jeu une réaction solide / solide. Cette synthèse s'effectue en portant à haute température le mélange réactionnel suivant :  $(RE)_2O_3/CaF_2/SiO_2/Ca_2P_2O_7/CaCO_3$  [Carpéna 6 et 8, Boyer 1 et 2]. Les quantités relatives des composés initiaux sont ajustées en fonction de la stœchiométrie recherchée. La vitesse de réaction dépend de la température de synthèse. Le temps de chauffage est différent selon le rapport  $SiO_4/PO_4$ .

La caractérisation par diffraction X des poudres obtenues permet d'affirmer que toutes sont constituées d'une phase apatitique unique et que le groupe d'espace  $P6_3/m$  est respecté. La liaison Si-O étant plus longue que la liaison P-O [Boyer 3, Greenwood], le volume du tétraèdre défini par les ions silicates est plus important que celui défini par les ions phosphates. Les paramètres de maille a et c augmentent alors linéairement du pôle phosphate au pôle silicate en respectant la loi de Végard, ce qui prouve l'existence d'une solution solide continue entre les différentes compositions chimiques de britholite :  $Ca_{10-x}(RE)_x(SiO_4)_x(PO_4)_{6-x}F_2$  ( $0 < x \leq 6$ ) [Boyer 2]. Pour des raisons de sûreté, le conditionnement des radioéléments à vie longue ne peut pas être envisagé sous forme de pulvérulents. Les matrices de conditionnement doivent donc être densifiées en limitant au maximum la porosité et la formation de fissures qui nuiraient à la stabilité chimique de la matrice par augmentation de la surface spécifique d'attaque. Les pastilles utilisées dans le cadre de cette étude ont été obtenues par un frittage naturel réactif (les britholites [Boyer 1]) ou non réactif (la fluoroapatite phosphocalcique [Sénamaud]).

#### **B. Obtention de la céramique**

Le frittage réactif permet de réaliser la synthèse et la densification du matériau en une seule et même étape, à la différence du frittage non réactif où le matériau est préalablement synthétisé. Les réactifs sont introduits sous forme de poudre dans un moule avec des proportions adaptées à la composition de la britholite recherchée. Ce mélange initial de poudre est alors compacté à froid à l'aide d'un piston uniaxial exerçant une pression de 412 MPa (étape de compactage ou mise en forme de la pastille). Ensuite, les pastilles obtenues



sont calcinées selon un cycle temps - température avec des temps de montée et de descente en température identiques. Ces paramètres sont choisis afin d'obtenir une céramique dont la densité est proche de la densité théorique. Boyer et al ont étudié dans la fluoroapatite à un silicate l'influence de la pression, de la température de calcination et du temps de chauffage sur la répartition volumique de la terre rare (en l'occurrence le néodyme simulant la présence des actinides) et la concentration en fluor (les propriétés physico-chimiques des apatites étant étroitement liées à la teneur en fluor) [Boyer 1]. Les conditions de frittage réactif favorables à la plus grande concentration de fluor correspondent à un palier à 1500°C pendant 6 heures sous azote en remplaçant les deux réactifs initiaux :  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$  par  $\text{NdF}_3$  [Boyer 1]. La pastille alors obtenue est relativement homogène avec la formulation chimique moyenne suivante :  $\text{Ca}_{8.90}\text{Nd}_{1.10}(\text{SiO}_4)_{0.93}(\text{PO}_4)_{5.07}\text{F}_{1.95}\text{O}_{0.11}$ , proche de la composition de fluoroapatite à un silicate recherchée. En particulier, ce type de frittage a permis d'obtenir des apatites synthétiques très proches en composition des apatites du môle In Ouzzal.

### ***C. Caractérisation***

La caractérisation de la fluoroapatite à un silicate a été effectuée par diffraction X. On rappelle que le Nd se substitue au calcium dans la même position, tout comme le silicium se substitue au phosphore mais dans le plan miroir [Boyer 1]. La longueur des liaisons (P-Si)-O trouvée est la moyenne des cinq liaisons P-O et d'une liaison Si-O. Les longueurs moyennes de liaisons MeI-O et MeII-O sont semblables à celles observées dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [Sudarsanan]. Ces observations montrent que la substitution d'un calcium (rayon ionique égal à 0.1 nm en coordinence 6) par un néodyme (rayon ionique égal à 0.098 nm en coordinence 6) ne crée pas de distorsion dans la structure de la fluoroapatite. Pour ce qui concerne la liaison entre le site cationique MeII et l'anion Y dans le tunnel, Fleet et Pan ont montré que dans la fluoroapatite phosphocalcique, la longueur de cette liaison diminue lorsque le calcium est substitué par une terre rare et augmente quand le fluor est substitué par un groupement hydroxyle [Fleet 1].

Des études de luminescence, menés par Boyer et al [Boyer 4] sur des apatites silicatées contenant de l'euporium ont permis de démontrer que les terres rares occupent préférentiellement le site cristallographique II de la structure apatitique, c'est à dire le site présentant une liaison avec l'anion des tunnels. Des études ont montré que l'anion des tunnels a une influence considérable sur la localisation des cations dans les apatites (Site I ou II). A titre d'exemple, dans la fluoroapatite phosphocalcique dopée avec de petites quantités de

terres rares, les proportions d'occupation du site II par un ion terre rare diminue avec l'augmentation de la longueur de liaison Me II-F, lorsque l'on substitue le calcium par différentes terres rares [Fleet 1 et 2]. La nature même de l'anion dans les tunnels peut aussi avoir une influence sur la localisation des lanthanides. Sur la base de ces résultats et de la littérature, Boyer et al ont montré que la taille, la charge, l'électronégativité, voire même la chimie du composé contenant l'anion, sont des facteurs déterminants pour la localisation des actinides [Boyer 1].

#### ***D. Simulation atomistique de l'incorporation d'actinides dans la fluoroapatite à un silicate***

La place occupée par le plutonium dans la structure apatitique a été modélisée en utilisant des potentiels analytiques établis à partir de données expérimentales [Meis]. Les cas du plutonium trivalent et du plutonium tétravalent ont été étudiés respectivement dans les deux compositions de fluoroapatite suivantes :



Dans les deux cas, le plutonium se substitue aux ions calcium de site II, de coordinence 7 : six liaisons avec les ions oxygène des tétraèdres ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ) et une avec l'anion fluor situé dans le tunnel. Ceci est en accord avec le calcul des énergies d'activation de la migration de  $\text{Pu}^{4+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$ , qui sont en faveur de la migration vers le site II. En conséquence, une concentration significative de plutonium est attendue autour du tunnel où se trouve le fluor. Ce résultat corrobore les études de luminescence décrites ci-dessus montrant que les terres rares se trouvent majoritairement sur le site II [Boyer 4].

## IV. Effet de la désintégration alpha dans une matrice apatitique

La radioactivité alpha d'un actinide ( ${}^A_ZX$ ) conduit à l'émission de la particule  $\alpha$ , à laquelle est toujours associée, pour conserver la quantité de mouvement dans le système du laboratoire, le recul du noyau résiduel ( ${}^{A-4}_{Z-2}X'$ ). On obtient donc après la désintégration  $\alpha$  d'un noyau « actinide » en milieu condensé :

- Une *particule  $\alpha$*  ( ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ) de 4 à 6 MeV qui parcourt environ 20  $\mu\text{m}$  dans le milieu, en dissipant 99% de son énergie par chocs inélastiques. Le reste de son énergie est perdu en fin de parcours par chocs élastiques sur les atomes rencontrés en créant en moyenne une centaine de déplacements atomiques. Lorsque les particules alpha sont thermalisées, les atomes d'hélium obtenus peuvent s'accumuler et créer des contraintes ou même des bulles de gaz dans le réseau hôte altérant les propriétés du matériau de stockage [Ouchani 2]. En revanche, dans la fluoroapatite phosphocalcique, l'énergie déposée par les particules alpha dans les zones désordonnées créées par les noyaux de recul ou les produits de fission, peut conduire à la guérison des défauts [Ouchani 1]. Cet effet est appelé le recuit par alpha.
- Un *noyau de recul* fils ( ${}^{A-4}_{Z-2}X'^{x+}$ ) issu de l'actinide père ( ${}^A_ZX$ ) avec une énergie cinétique de l'ordre de 100keV. Cette énergie est beaucoup plus faible que celle de la particule  $\alpha$ , mais la forte masse du noyau de recul lui permet de créer 1000 à 2000 déplacements atomiques sur un parcours de l'ordre de 20 à 30 nm en dissipant son énergie essentiellement par chocs élastiques. Il y a création d'une forte concentration de défauts dans un petit volume. La principale source de dégâts d'irradiation est donc liée à ce noyau de recul.

Cette description des effets d'auto-irradiations  $\alpha$  conduisent aux quatre études sur le comportement sous irradiation des apatites qui ont fait l'objet des travaux expérimentaux décrits dans les chapitres II, III, IV et V. Ces travaux menés sur différentes compositions d'apatite ont permis de cerner :

- **l'accumulation de l'hélium radiogénique,**
- **l'effet de la décroissance alpha sur la dissolution,**
- **la création de défauts par les noyaux de recul alpha,**
- **le recuit de ces défauts par les particules alpha.**

## V. Comportement sous irradiation des apatites : revue de la littérature

Les études recensées dans la littérature concernant les effets d'irradiation se limitent à trois compositions d'apatites : la fluoroapatite phosphocalcique ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) [Ouchani 1, Weber 1], une apatite entièrement silicatée ( $\text{Ca}_2(\text{RE})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) [Weber 1] et quelques rares études sur l'hydroxyapatite.

### ***A. Accumulation d'hélium : le phénomène d'exfoliation d'un monocristal***

Au cours de l'étude du recuit thermique des défauts créés par des ions plomb simulant les noyaux de recul alpha dans des échantillons monocristallins de fluoroapatite phosphocalcique ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ), Ouchani et al ont mis en évidence la présence de cratères au niveau des points d'analyse RBS réalisés avec un faisceau d'hélium de 1.6 MeV [Ouchani 2]. Le mécanisme de formation le plus plausible de ces cratères est une exfoliation du minéral sous l'impact du faisceau d'hélium d'analyse. Cette hypothèse est confirmée par la profondeur des cratères (4  $\mu\text{m}$ ) correspondant bien au parcours projeté des ions hélium. La dose délivrée est  $1.1 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ , correspondant à une concentration atomique d'hélium de 5% (code de calcul TRIM : Annexe D). Cette dose ne semble pas varier fortement avec la température ou l'orientation cristalline [Ouchani 3].

La préoccupation majeure suscitée par ce phénomène dans le cas des matrices, est de savoir si l'exfoliation peut aussi être induite par accumulation d'hélium radiogénique dans la fluoroapatite. En effet, l'éclatement de la matrice peut provoquer la fissuration du colis, et entraîner une augmentation de la surface spécifique d'attaque et donc du risque de relâchement des actinides dans la biosphère. Dans la fluoroapatite phosphocalcique, la diffusion thermique de l'hélium a été mesurée dans une gamme de températures comprises entre 120°C et 250°C. L'extrapolation à la température ambiante de la droite d'Arrhénius alors obtenue, définie par une énergie d'activation :  $(1.25 \pm 0.02) \text{ eV}$  et une fréquence de saut :  $(0.014 \pm 0.006) \text{ cm}^2/\text{s}$ , donne un coefficient de diffusion égal à  $D(25^\circ\text{C}) = 10^{-23} \text{ cm}^2/\text{s}$  qui se révèle trop faible pour évacuer tout l'hélium radiogénique [Ouchani 2]. La diffusion thermique intragranulaire n'est donc pas un phénomène qui peut empêcher l'exfoliation de la fluoroapatite phosphocalcique durant le temps nécessaire au stockage ou à l'entreposage des actinides. Dans ces conditions, pour éviter l'exfoliation, il serait donc essentiel de limiter la concentration d'hélium radiogénique.

## ***B. Effets de la création de défauts par les noyaux de recul $\alpha$***

Dans la plupart des céramiques envisagées pour le stockage des actinides, le principal effet lié aux noyaux de recul alpha est l'amorphisation. Ce changement de phase cristal-amorphe modifie les propriétés physiques et chimiques de la matrice, avec des effets possibles sur les propriétés de confinement des radionucléides. L'amorphisation d'une céramique change principalement les mécanismes de diffusion, l'énergie potentielle stockée, la densité et la résistance chimique.

### **1. Augmentation de la diffusion**

Les dynamiques de diffusion sont sensibles à l'état structural d'un matériau [Shewmon]. C'est ainsi que la diffusion des cations favorisée dans l'état amorphe [Weber 1], augmente le risque de relâchement des actinides dans la géosphère. En effet, les coefficients de diffusion des cations dans les verres sont plusieurs ordres de grandeurs plus importants que dans les matériaux cristallins [Freer], et on peut s'attendre à une accélération identique entre les états amorphe et cristallin d'une même céramique.

### **2. Elévation de température liée à l'énergie stockée**

Le changement structural occasionné par les dégâts d'irradiation étant métastable, la matrice va tendre à perdre l'énergie potentielle stockée. Si cette quantité d'énergie était relâchée rapidement, la température globale du colis pourrait atteindre plusieurs centaines de degré. L'élévation subite de température peut affecter les propriétés physiques et chimiques des céramiques nucléaires, d'autant plus que la conductivité thermique peut aussi décroître significativement avec l'endommagement dû aux noyaux de recul [Weber 1]. A titre d'exemple, le graphite soumis à un flux de neutrons peut stocker jusqu'à 2400 J/g, et le relâchement de cette énergie peut élever la température jusqu'à 1000°C [Weber 1]. Toutefois dans les céramiques nucléaires amorphes, les énergies stockées excèdent rarement 300 J/g, et leur relâchement soudain est peu probable. L'énergie potentielle des matériaux irradiés augmente avec la dose jusqu'à ce que l'état amorphe soit atteint. Elle a pour origine la formation des défauts ponctuels et les fortes contraintes dues à la formation des domaines amorphes.

### 3. Gonflement en volume sous irradiation

L'amorphisation s'accompagne toujours d'un gonflement en volume variant de 5 à 20% suivant les céramiques [Weber 1]. Ce gonflement macroscopique sous irradiation est la résultante de trois effets.

(i) La maille du réseau cristallin augmente avec la dose cumulée à cause de l'accumulation de défauts ponctuels. Cette expansion du volume élémentaire est souvent inférieure à 5% et est très dépendante de l'espèce irradiante.

(ii) Les défauts étendus induits par l'irradiation tels que les dislocations, les bulles de gaz ou bien les microfissures peuvent également provoquer un gonflement.

(iii) Sous irradiation, la grande majorité des céramiques nucléaires subissent une transformation de phase cristal-amorphe, la nouvelle phase étant beaucoup moins dense.

En règle générale, le processus d'amorphisation est responsable d'une part essentielle du gonflement. Cependant, lorsque la céramique n'est que peu endommagée, l'expansion des paramètres de la maille élémentaire prend une part importante du gonflement macroscopique. Ainsi pour l'apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopé avec  $^{244}\text{Cm}$ , l'amorphisation n'est pas totale avec  $5 \times 10^{18}$  événements  $\alpha / \text{cm}^3$ , mais l'augmentation des paramètres de la maille est maximum et contribue à la hauteur de 1,3% au 5% de gonflement macroscopique obtenu à ce niveau de dose [Weber 2]. Les particules alpha créant un grand nombre d'interstitiels et de lacunes le long de leurs parcours contribuent à cette augmentation de volume de la maille élémentaire [Weber 4]. Lorsque le processus d'amorphisation se poursuit, la contribution de la maille élémentaire va décroître jusqu'à zéro, tandis que le gonflement macroscopique atteindra 9,4% à saturation pour cette composition particulière d'apatite [Weber 5]. Dans la plupart des études sur les effets de la décroissance alpha, la fraction d'augmentation de volume provoquée par les défauts étendus est négligeable sauf en cas de formation de bulles d'hélium ou de fissuration de la matrice [Weber 1].

L'augmentation macroscopique de volume, principalement associée à l'amorphisation, affecte très significativement les liaisons atomiques et la coordinence locale autant de facteurs qui peuvent conduire à l'augmentation du relâchement des actinides dans l'environnement. Cependant, le principal risque attribué au gonflement est dû aux fortes contraintes induites par les changements de densité qui peuvent entraîner la fissuration du colis voire même sa désagrégation, et donc augmenter très fortement la surface spécifique d'attaque de la matrice

par l'eau. Dans le cas d'une matrice à phases multiples, ce risque est maximum, car la dose critique d'amorphisation et la concentration d'actinides, donc le gonflement en volume, sont différentes pour chaque phase. Par ailleurs, des contraintes peuvent aussi prendre naissance dans les différences de coefficient de dilatation thermique caractéristique de chaque phase. L'étude de la microstructure d'un verre nucléaire contenant des phases cristallines de structure apatitique  $(\text{Ca}_3(\text{Gd}, \text{Cm})_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2)$  et de structure pyrochlore  $((\text{Gd}, \text{Cm})_2\text{Ti}_2\text{O}_7)$  dopées avec  $^{244}\text{Cm}$  illustre bien ce phénomène. En effet, après une dose de seulement  $2.5 \cdot 10^{17}$  événements  $\alpha$  /g, de nombreuses fractures apparaissent dans la matrice [Weber 6]. Cette fracturation ne se produit pas uniquement dans les mélanges de phases cristallines et vitreuses mais peut aussi intervenir dans les céramiques multiphasées. Ainsi le SYNROC, une matrice potentielle composée de plusieurs phases cristallines, présentent des microfissures lorsque le flux de neutrons produit un nombre de déplacements par atome équivalent à  $8 \times 10^{18}$  événements  $\alpha$ /g [Woolfrey]. Dans le cas d'une phase unique, l'apparition de fractures est rare comme le montre l'étude de l'amorphisation de  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopé avec  $^{244}\text{Cm}$  qui se produit sans aucune fissuration [Weber 5]. Par ailleurs, la résistance à la fracturation des céramiques nucléaires se renforce avec la dose d'événements alpha. En effet, la nature biphasée du matériau au cours du processus d'amorphisation (présence de domaines amorphes dans du cristal) évite la propagation de fractures et augmente ainsi la résistance à la fracturation [Lumpkin, Foltyn]. Cette amélioration des propriétés mécaniques des céramiques sous l'action de la décroissance alpha, est due à la forte baisse de la dureté et du module élastique qui ont pour conséquence la diminution de leur fragilité [Weber 1, Weber 7, Clinard 1].

#### 4. Effet de l'amorphisation sur la vitesse de dissolution

L'amorphisation totale d'une céramique, la rend en règle générale beaucoup plus sensible à la dissolution chimique [Chaumont 1]. En effet, beaucoup de liaisons atomiques étant rompues, la plupart des atomes occupent des positions métastables qui favorisent leur lixiviation. La révélation par attaque chimique des traces de fission de l'uranium dans l'apatite illustre bien ce phénomène : les traces de fission étant des zones amorphes, elles sont attaquées préférentiellement par des solutions légèrement acidifiées (figure I-2). [Chaumont 1]. On peut donc conclure qu'un cristal est quasiment toujours chimiquement plus résistant que le même matériau amorphe. Les verres nucléaires soumis à la radioactivité alpha ont une vitesse de dissolution légèrement plus importante que les verres non irradiés [Dran]. En revanche dans une céramique, la vitesse de dissolution de l'état amorphe induit par

irradiation, est souvent nettement plus grande que celles de l'état cristallin, tout en restant inférieure à celle des verres borosilicatés [Dran, Weber 1].



**Figure I-2 : Révélation par attaque chimique des traces de fission de l'uranium induites par des neutrons thermiques dans la fluoroapatite [Carpéna 1 ].**

Malgré l'importance de ce phénomène pour la sûreté du stockage ou de l'entreposage à long terme des actinides, on ne trouve dans la littérature que quelques études approfondies sur l'augmentation de la vitesse de dissolution des céramiques en fonction de leur taux d'endommagement. Il est difficile de tirer une loi générale de ces travaux car les différences de comportement de l'état cristallin et de l'état amorphe sont très dépendantes de la nature chimique de la céramique considérée ainsi que des conditions d'attaque chimique utilisées (température, pH, potentiel d'oxydation, et débit de solution). Toutefois, ces travaux montrent que, en cas d'amorphisation totale, la vitesse de dissolution des céramiques nucléaires, est augmentée d'un facteur souvent compris entre 10 et 100 [Weber 1]. Le mécanisme expliquant la plus forte dissolution de l'état amorphe est probablement associé au degré de désordre élevé [Pidgeon, Tole, Sinha], aux nombreuses liaisons chimiques rompues et à l'augmentation du volume libre (structure plus ouverte) laissant plus de passage aux molécules d'eau [Ewing 1].



### **C. Le recuit par alpha**

Ouchani et al ont mis en évidence sur des monocristaux de fluoroapatite naturelle, partiellement endommagées par une irradiation de  $3 \times 10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup> de 220 keV (simulant les défauts créés par les reculs alpha), un phénomène de recuit de ces défauts à température ambiante sous irradiation avec des ions hélium [Ouchani 1]. Afin de comprendre l'origine de ce recuit par irradiation alpha, des expériences ont été réalisées avec des ions hélium incidents d'énergies comprises entre 0,3 et 3,2 MeV. Il a été montré que dans cette gamme d'énergie, l'évolution du recuit par alpha était liée au pouvoir d'arrêt électronique [Ouchani 1]. La variation en fonction de la fluence d'ions hélium  $\Phi$  (He/cm<sup>2</sup>) de l'intégrale du pic défaut dû aux atomes de calcium déplacés (annexe D) et considérée comme représentative du degré de désordre de la matrice, est bien représentée par une équation de la forme :

$$y = y_0 + y_1 \exp(-f\Phi) \quad (I-1)$$

où  $y_0$  est la concentration initiale de défauts dans l'échantillon,  $y_1$  la concentration des défauts introduits par l'implantation d'ions plomb et  $f$  la section efficace de recuit des défauts par les particules alpha ayant une énergie donnée [Ouchani 1]. L'évolution du désordre en fonction de la dose correspond à une cinétique de recuit d'ordre 1, montrant que le mécanisme de recuit se produit en une seule étape : les atomes déplacés retrouvent directement des positions équivalentes à leurs positions d'équilibre initiales. Par ailleurs, en dérivant cette équation, on peut écrire que  $dy = y f d\Phi$ . On voit alors que la quantité de défauts recuits  $dy$  est toujours proportionnelle à  $y$  ce qui montre bien que seule l'énergie déposée, par interaction inélastique, dans les zones amorphes est capable de recuire les défauts [Ouchani 3]. Ce recuit est similaire au recuit des défauts par un faisceau d'électrons mentionné au cours de l'étude par microscopie électronique à transmission de matériaux de structure apatitique, monazite, et à moindre mesure de structure zircon. Il a été remarqué que la dose critique d'amorphisation de ces matériaux par des ion lourds est toujours plus importante en présence du faisceau d'électrons issus du TEM [Meldrum 1 et 2]. Cette variation de la dose d'amorphisation suit la densité d'énergie déposée par les électrons dans les zones amorphes comme dans le cas du recuit par alpha.

Avant cette observation, l'effet reconnu du pouvoir d'arrêt électronique était la création de traces amorphes correspondant au trajet des fragments issus de la fission

spontanée de l'uranium 238 déposant une densité d'énergie supérieure à 10 keV/nm [Fleisher]. De même, l'irradiation d'un échantillon de fluoroapatite monosilicatée ( $\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ ) avec des ions germanium de 370 MeV a révélé, par diffraction X *in situ*, une amorphisation progressive de l'échantillon en fonction de la dose d'irradiation [Bouffard, Carpéna 3]. Afin de déterminer la valeur seuil du pouvoir d'arrêt électronique produisant un recuit de la fluoroapatite phosphocalcique, Ouchani et al ont irradié un échantillon vierge et un échantillon déjà partiellement endommagé (par des ions plombs de 220 keV) avec des ions bore de 5 MeV déposant 1,4 keV/nm par interactions inélastiques. Les deux échantillons deviennent complètement amorphes après une dose de  $10^{15} \text{ B/cm}^2$  [Ouchani 1]. Par ailleurs, les ions d'oxygène de 400 keV déposant 0,8 keV/nm n'amorphisent pas totalement la fluoroapatite malgré un nombre de déplacements par atome (dpa) [annexe C] supérieur à la dose entraînant l'amorphisation : 0,5 dpa. En conséquence le phénomène de recuit par ionisation ne se produit dans la fluoroapatite que sur une plage limitée de perte d'énergie électronique centrée autour de 0,4 keV/nm. L'efficacité du recuit peut dépendre de la nature de la particule ionisante et de la composition chimique de la cible.

La vitesse de recuit de défauts isolés étant proportionnelle à la densité d'énergie électronique déposée par les particules alpha, la fraction de désordre d'un échantillon sous faisceau d'hélium décroît donc selon une loi exponentielle, dérivée de l'équation I-1 [Chaumont 1]:

$$dy = -yc(T)(dE/dx)d\phi \quad (\text{I-2})$$

où,  $y$ , est la fraction de désordre,  $dE/dx$ , la perte d'énergie électronique et  $c(T)$ , le volume de désordre restauré par unité d'énergie déposée. Le produit  $c(T)dE/dx$  est égal au facteur exponentiel  $f$  mesuré lors des expériences RBS [Ouchani 1 et 3]. Ce volume,  $c(T)$  dépend de la matrice et est activé thermiquement. Il définit en quelque sorte l'efficacité de recuit par alpha pour une matrice donnée. Seule l'énergie déposée dans les zones amorphes est efficace, mais la recristallisation se fait toujours au niveau de l'interface cristal – amorphe puisque l'on restaure un bon monocristal. En revanche, comme le volume recuit par chaque alpha est nettement plus faible dans le cas d'une couche amorphe de quelques dizaines de nanomètres que dans celui des défauts isolés présentant une multitude d'interfaces cristal – amorphe [Ouchani 3], l'énergie déposée dans la couche amorphe n'est que partiellement efficace pour effectuer le recuit. Il y a donc une entité active créée dans la zone amorphe

capable de produire le recuit mais dont la longueur de diffusion est limitée. Il est nécessaire de calculer la longueur de diffusion de cette entité pour évaluer l'efficacité de ce type de recristallisation au cours du stockage. La longueur de diffusion correspond à la distance moyenne au-dessus de laquelle l'entité produisant le recuit disparaît avant de pouvoir atteindre l'interface amorphe - cristal. Sa valeur va déterminer la taille des défauts, donc le niveau de désordre au-delà duquel le recuit par alpha va perdre son efficacité. Cette longueur maximale de diffusion se calcule à partir de la comparaison des taux de recuit des défauts isolés et des couches amorphes. Sa valeur est environ 3 nm dans la fluoroapatite amorphe [Chaumont 1]. Comme on ne connaît pas la forme géométrique des zones désordonnées produites par chaque recul alpha, il n'est pas possible de calculer précisément la concentration de défauts à partir de laquelle on aura une réduction de l'efficacité du recuit par alpha compte tenu de cette longueur de diffusion. Pour le moment on ne peut que l'évaluer grossièrement et la situer vers 50% de fraction désordonnée. Il est donc nécessaire pour éviter l'amorphisation totale que la concentration de défauts reste toujours inférieure à cette valeur. La guérison des défauts sous l'action de la température pourrait aussi éviter l'accumulation de défauts dans les céramiques nucléaires. Cependant, Ouchani et al ont également montré qu'à une température moyenne du stockage égale à 50°C, l'effet du recuit thermique peut être totalement négligé devant le recuit alpha même quand l'activité alpha est réduite d'un facteur 1000 avec le temps. Ceci est d'autant plus vrai que ce dernier recuit est activé sous l'action de la température avec une énergie de 0,1 eV. [Ouchani 1]. En conséquence, dans le cas de l'immobilisation des actinides dans la structure apatitique, le recuit par alpha sera le processus de recuit dominant pouvant permettre à la matrice de conserver sa structure cristalline ou un niveau d'endommagement relativement faible.

Cette propriété remarquable, traitée *in extenso* dans le chapitre V, ainsi que le recuit thermique appliqué sur des temps géologiques peut expliquer le fait que certaines compositions d'apatites soient trouvées avec une structure cristalline intacte en dépit d'une dose reçue d'événements alpha relativement importante. Compte tenu de ces différentes informations, les apatites fluorées semblent avoir des propriétés garantissant à ce jour le meilleur confinement des actinides [Carpéna 8].

## **VI. Simulation de la désintégration alpha dans les apatites : présentation de l'étude**

Le but de ce travail est d'étudier le comportement des matériaux à structure apatitique vis à vis de la désintégration alpha. Le cas de la fluoroapatite à un silicate, préalablement identifiée, comme matrice capable d'incorporer des quantités importantes d'actinides avec des garanties de sûreté acceptables, sera le plus souvent considéré.

L'étude du comportement d'une apatite chargée avec des actinides à vie courte, produisant un nombre important d'événements alpha à l'échelle de temps du laboratoire, est la simulation se rapprochant le plus de la réalité du stockage ou de l'entreposage. Elle permet de vérifier la bonne adéquation chimique du couple : actinides + matériau, et de mesurer l'influence de l'auto-irradiation interne sur les propriétés physico-chimiques de la matrice. Cependant, les données issues de cette étude sont à utiliser avec précaution, car les débits de dose sont très supérieurs à ceux que subiront les matrices de confinement. La création accélérée des défauts peut provoquer l'amorphisation de la matrice, alors que dans un stockage réel, des cinétiques de recuit des défauts pourraient avoir le temps d'opérer. Cette technique reste cependant incontournable pour valider le choix d'une matrice, mais comme elle est relativement délicate à mettre en œuvre et comme les résultats sont souvent longs à obtenir, il est préférable de l'envisager pour des matériaux ayant déjà montré qu'ils avaient les propriétés requises, même si les simulations utilisées ne sont pas parfaites.

Nous proposons donc en première approche, d'évaluer à l'aide de faisceau d'ions, le comportement sous auto-irradiation alpha de la fluoroapatite à un silicate, préalablement identifiée comme une phase hôte potentielle des actinides.

L'utilisation des faisceaux d'ions permet de simuler, en un temps relativement court, les effets des particules radiogéniques (le recul  $\alpha$  et la particule  $\alpha$ ) sur le réseau apatitique. Ainsi des ions lourds accélérés peuvent, avec certaines précautions, simuler correctement les dégâts créés par les reculs alpha et des ions hélium peuvent être retenus pour étudier l'effet des particules alpha. Cependant, l'utilisation des faisceaux d'ions pour simuler l'auto-irradiation alpha est aussi une technique imparfaite car les irradiations sont premièrement directionnelles et deuxièmement leurs effets se produisent dans une mince couche de matière proche de la surface, cette dernière pouvant faire office de puits pour la migration des défauts. De plus, les propriétés de la matrice peuvent être modifiées par un

changement de composition chimique dû à l'implantation des ions dans le matériau. Enfin, l'inconvénient essentiel de la simulation par faisceau d'ions, est le débit de dose qui se trouve être de plusieurs ordres de grandeurs supérieur à ce que subiront les matériaux de conditionnement des actinides en situation réelle de stockage ou d'entreposage. L'interprétation des résultats venant de telles expériences est donc difficile. Cependant lorsque cette méthode est utilisée avec précaution, elle permet de comparer valablement, en un temps relativement court, le comportement sous irradiation de différentes matrices potentielles.

Dans ce travail, l'effet des reculs  $\alpha$  a été simulé à l'aide d'implantation d'ions plomb de quelques centaines de keV. Les doses utilisées sont en général très faibles pour créer des défauts isolés simulant les défauts engendrés par les noyaux de recul alpha. Le fait de travailler avec des défauts isolés présentent deux avantages :

- (i) La composition chimique du matériau est très peu modifiée par les particules irradiantes.
- (ii) Le débit de dose lié à l'irradiation interviendra peu puisqu'il y aura un nombre limité d'interactions entre les défauts créés. S'il y avait un très fort recouvrement de traces (lorsqu'on est proche de l'amorphisation) les résultats obtenus seraient très différents selon que les défauts ont eu ou n'ont pas eu le temps d'évoluer.

Malgré les avantages présentés par les défauts totalement isolés, la concentration de défauts pour ce travail, a été choisie suffisamment grande pour mesurer avec assez de précision l'évolution du désordre, tout en respectant un recouvrement faible des défauts. Cette dernière contrainte permet de considérer les défauts isolés et de négliger ainsi l'effet du débit de dose.

L'aspect le plus original de cette étude concerne la durée de vie des défauts au cours du stockage ou de l'entreposage [Chaumont 1]. Elle nécessite d'étudier expérimentalement, d'une part, le mécanisme de création des défauts (conduisant souvent à l'amorphisation) [Soulet 2 et 3] et d'autre part, le recuit de ces défauts [Soulet 1]. La guérison peut se produire sous l'action de la température ou par l'effet des particules alpha simulé par des irradiations d'ions hélium à des énergies variant de quelques centaines de keV à quelques MeV. Ces dernières irradiations peuvent également servir à simuler et à étudier l'accumulation de l'hélium radiogénique dans les apatites.

## VII. Dispositifs expérimentaux

### 1. L'implanteur d'ions IRMA

L'irradiation par des ions plomb simulant les reculs alpha et l'irradiation par des ions hélium de basse énergie (moins de 200 keV) simulant la désintégration Alpha des actinides dans la fluoroapatite se font à l'aide de l'implanteur d'ions IRMA (Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique) [Chaumont 2]. Cet implanteur mis en service au C.S.N.S.M. à Orsay à la fin des années soixante dix est capable d'implanter plus de 75 éléments différents, de l'hydrogène à l'uranium, sous une tension allant jusqu'à 200 kV à des températures comprises entre 77 K et 900 K (figure I-3). L'élément à implanter est introduit dans la source d'ions, sous forme de gaz ou sous forme d'une vapeur obtenue par volatilisation de l'élément ou d'un de ses composés chimiques. Un faisceau d'électrons émis par une cathode en tungstène crée un plasma d'où sont extraits les ions métalliques ainsi formés. Ils subissent une première accélération maximale de 40 kV puis sont triés en masse par un aimant à haute résolution ; les ions sélectionnés subissent une deuxième accélération de tension maximale 160 kV qui leur donne une énergie variant de 5 à 600 keV selon leur état de charge (1 à 3). Le faisceau extrait est focalisé par un triplet quadripolaire électrostatique, et afin de réaliser une implantation homogène d'ions, il traverse un système de plaques électrostatiques qui, grâce à des tensions variables de formes triangulaires, permet de balayer le faisceau sur la cible dans deux directions perpendiculaires. Enfin le faisceau subit une dernière déflexion constante de  $5.3^\circ$  permettant d'éliminer les particules neutres. La cible est directement connectée à un intégrateur de courant et est protégée par un repousseur d'électrons. Cependant, les atomes pulvérisés et les ions rétrodiffusés produisent des électrons secondaires lorsqu'ils frappent le repousseur d'électrons, et une partie de ces électrons est accélérée vers la cible. Le courant alors mesuré tend à être plus faible que le courant d'ions réel. En conséquence, la précision sur la mesure absolue de la dose d'ion est de l'ordre de 10% alors que la reproductibilité est bien meilleure [Chaumont 2].

Cette implanteur peut être relié à l'accélérateur ARAMIS décrit ci-après pour permettre un contrôle continu de l'effet de l'implantation par analyse RBS *in situ*. A titre d'exemple, le travail décrit dans l'annexe B que nous avons réalisé sur des monocristaux de  $\text{SrTiO}_3$  montrent comment la courbe d'amorphisation d'un matériau peut être obtenue grâce à ce dispositif expérimental. L'implanteur IRMA peut aussi être couplé à un microscope

électronique en transmission (MET) (figure I-4) et permettre ainsi de faire des études *in situ* des effets de l'irradiation [Ruault].

## 2. La microscopie électronique à transmission in situ

Le microscope électronique à transmission (MET) est isolé dans une pièce à part à 5 mètres du caisson d'implantation de l'implanteur IRMA. Lors d'une étude *in situ*, une ligne de transport de faisceau est installée entre les deux dispositifs. Cette ligne est équipée d'un triplet quadripolaire électrostatique pour focaliser le faisceau et d'un jeu de plaques pour balayer le faisceau sur la cible. La ligne de faisceau est couplée avec des soufflets pour limiter la transmission des vibrations au microscope. Cependant, malgré ces précautions le couplage réduit la résolution du MET d'un facteur 2. Pour palier cet inconvénient un système de découplage permet d'isoler ou de connecter très rapidement ces deux appareils. Un système de mesure de courant disposé entre la ligne de faisceau et le porte-objet de l'échantillon MET permet de mesurer des courants variant typiquement de quelques picoampères à quelques microampères. L'observation par microscopie se fait dans une direction perpendiculaire à la direction du faisceau d'ions. Une inclinaison du porte-objet du MET à 45° permet d'implanter et d'observer l'échantillon simultanément [Ruault].



(a)



(b)

**Figure I-4 : Implanteur d'ions IRMA relié avec le MET pour des études d'irradiation *in situ*.**

(a) côté implanteur

(b) côté MET

### **3. L'accélérateur d'ions ARAMIS**

L'accélérateur d'ions ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, Microanalyse et Implantation dans les Solides) est utilisé pour des irradiations et des implantations à haute énergie (de quelques centaines de keV à quelques MeV) et pour la caractérisation des matériaux par différentes méthodes d'analyses comme la RBS, l'ERDA et la NRA (Analyses par Réaction Nucléaire). C'est un accélérateur électrostatique d'une tension maximale de 2 MV mis en service en 1989 au C.S.N.S.M (figure I-3) [Cottureau]. La production des ions peut se faire selon les deux modes différents d'utilisation de cet accélérateur.

- Le mode Van De Graaff

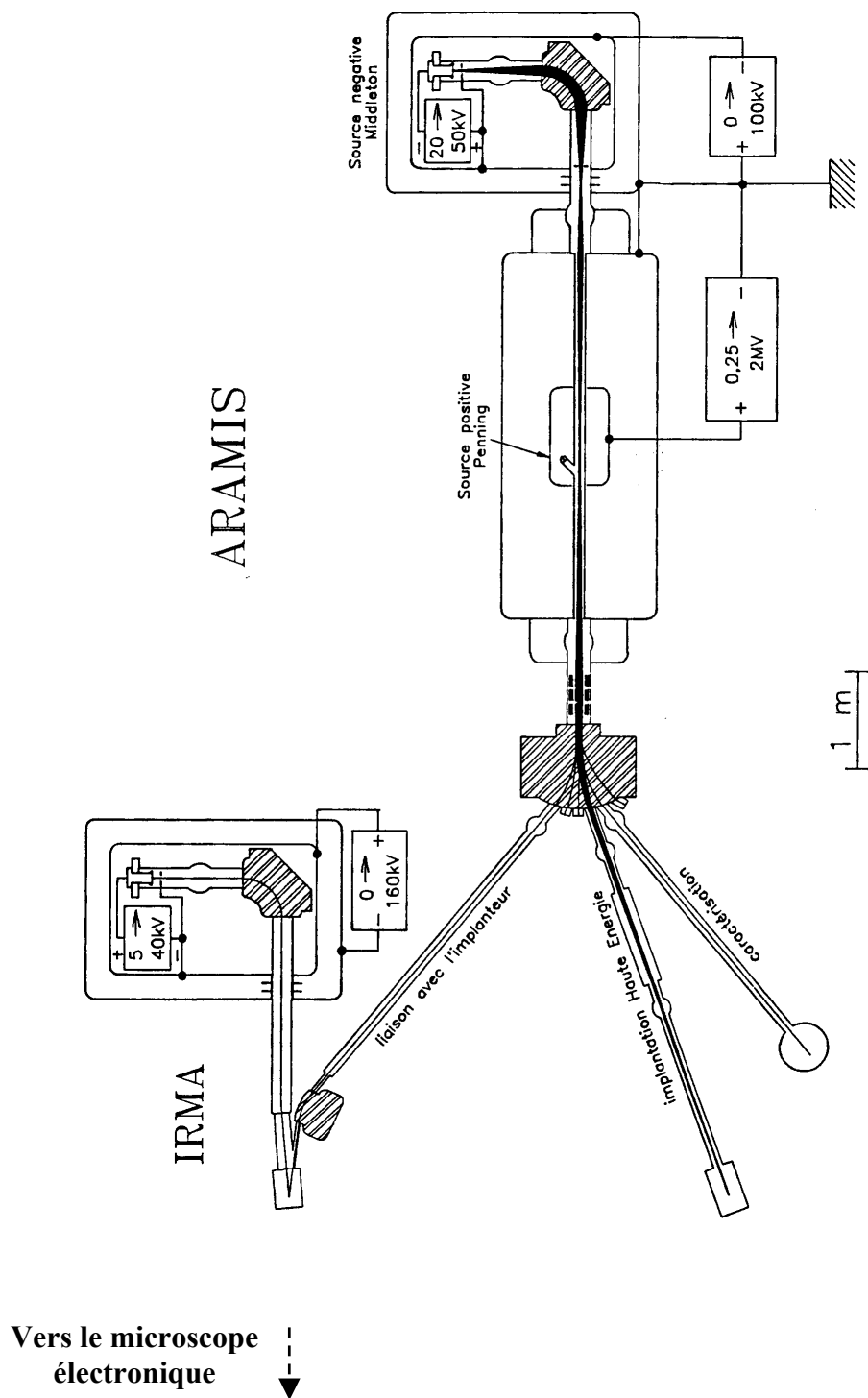
Une source de type Penning située dans la partie centrale de l'accélérateur fournit des ions positifs par ionisation d'un gaz. Le faisceau d'ions est alors directement injecté dans le tube accélérateur dit haute énergie. Ce mode est essentiellement utilisé pour produire des ions hélium ou hydrogène utilisés pour des irradiations ou des expériences de RBS.

- Le mode Tandem

Une source de type Middleton fournit des ions négatifs par pulvérisation ionique de l'élément à accélérer par bombardement d'ions césium. Les ions négatifs obtenus sont extraits de la source et accélérés sous une tension de 20 à 50 kV. Ils sont ensuite triés en masse par un aimant puis injectés dans l'accélérateur après avoir subi une deuxième accélération sous une tension variable de 0 à 100kV. L'ajustement de cette tension permet, après la traversée du tube accélérateur dit basse énergie, de focaliser les ions au centre de l'accélérateur dans un tube où on maintient une faible pression d'azote. Les ions, par collisions atomiques avec le gaz vont se transformer en ions positifs avec une distribution de charge. Ils peuvent alors être soumis à une dernière accélération sous une tension maximale de 2MV dans le tube haute énergie. La source d'ions externe à l'accélérateur permet une plus grande souplesse d'utilisation et donc la possibilité d'accélérer un nombre important d'éléments. Ce mode sera utilisé pour des irradiations et implantations à haute énergie et pour des mesures par ERDA de la diffusion de l'hélium, qui nécessite des ions carbone de haute énergie. Pour ce mode de fonctionnement, la gamme d'énergie s'étend de quelques centaines de keV à plus de 10 MeV.

Après avoir subi la dernière tension accélératrice, quel que soit le mode utilisé, le faisceau est à nouveau focalisé par un quadripôle électrostatique et recentré grâce à des plaques électrostatiques. Il est finalement aiguillé sur l'une des lignes expérimentales et envoyé sur la cible.





**Figure I-3 : Schéma de l'implanteur d'ions IRMA et de l'accélérateur d'ions ARAMIS**

## **Chapitre II**

# **ETUDES EXPERIMENTALES DE L'ACCUMULATION DE L'HELIUM RADIOGENIQUE DANS LA FLUOROAPATITE**

L'hélium généré par la thermalisation des particules  $\alpha$ , a une solubilité très limitée dans la plupart des céramiques [Weber 1]. Au cours du stockage, il peut s'accumuler dans le réseau cristallin hôte, et s'il y atteint des concentrations élevées, des contraintes ou même des bulles peuvent se former. Le gonflement associé peut affecter les propriétés physiques des céramiques, notamment leur résistance mécanique. Concernant les apatites, des travaux antérieurs sur des monocristaux de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  ont mis en évidence un phénomène d'exfoliation sous accumulation de l'hélium introduit par implantation ionique et une diffusion thermique de ce gaz trop faible pour limiter sa concentration [Ouchani 2]. La première partie de ce chapitre traite du comportement de l'hélium dans les monocristaux de fluoroapatite, elle constitue un prolongement direct du travail d'Ouchani et al. La seconde partie est consacrée à la recherche d'une exfoliation dans les frittés de fluoroapatite phosphocalcique et à un silicate. La troisième partie porte sur l'effet de la présence d'hélium radiogénique sur la résistance chimique de la matrice apatitique.

## **I. Etude du comportement de l'hélium implanté dans des monocristaux.**

### ***A. Introduction***

Le phénomène d'exfoliation des monocristaux de fluoroapatite phosphocalcique, rapporté par Ouchani et al, pourrait avoir pour conséquence, dans le cadre du stockage, de limiter la concentration d'actinides incorporable. La concentration limite d'hélium ne reposant que sur un calcul théorique établi à l'aide du code de calcul TRIM [Annexe C], la concentration réelle d'hélium à l'exfoliation doit être déterminée expérimentalement. Dans ce but, la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) a été utilisée sans résultat car les atomes d'hélium s'ionisent très difficilement [Ouchani 3]. L'utilisation de l'ERDA a également été envisagée. Compte tenu de l'énergie des ions disponibles au CSNSM, cette dernière technique ne permet d'analyser qu'une profondeur de 0.3  $\mu\text{m}$ . L'énergie des ions hélium doit être alors de 27 keV mais à cette énergie aucune exfoliation n'a pu être mise en évidence malgré une dose 1,5 fois plus élevée que celle calculée. La proximité de la surface a donc une influence, elle pourrait permettre une évacuation de l'hélium pendant l'implantation. Le travail, décrit ci-dessous sur des monocristaux de fluoroapatite phosphocalcique, a eu pour but de déterminer la concentration réelle d'hélium à l'exfoliation et de voir l'influence de la proximité de la surface sur le phénomène d'exfoliation.

## **B. Essai de mesure de la concentration réelle d'hélium.**

Suite au travail de Ouchani et al, le nombre d'hélium par centimètre carré produisant l'exfoliation a été trouvé égal à  $1.1 \times 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>. Pour déterminer la concentration réelle au moment de l'exfoliation, il faut mesurer, juste avant l'exfoliation, la largeur du profil de la distribution d'hélium. Cette dernière information ne pouvant être obtenue par SIMS ou par ERDA, nous avons envisagé d'utiliser la réaction nucléaire  ${}^2_1d({}^3_2\text{He}, {}^1_1p){}^4_2\text{He}$ , nécessitant d'implanter un profil d'hélium à moins de 1 µm compte tenu des possibilités d'analyse en profondeur de cette réaction. Cette expérience suppose qu'il y ait bien exfoliation à cette profondeur. Dans ce but, et afin de voir l'influence de la proximité de la surface, il est nécessaire, dans un premier temps, de rechercher l'énergie minimale des ions hélium implantés provoquant l'exfoliation du matériau.

### **1. Technique expérimentale**

#### **(i) Préparation des échantillons**

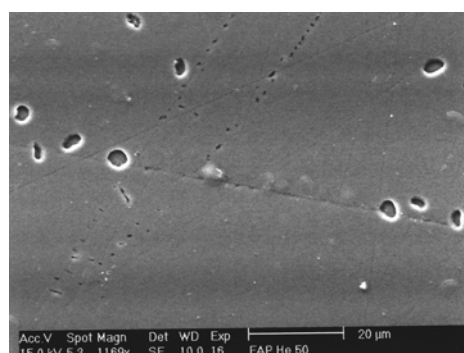
Les échantillons monocristallins de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> ont été synthétisés par tirage selon la technique de Czochralski [Faure]. Les études par faisceaux d'ions nécessitent une surface très plane et aussi cristalline que possible, donc de polir les échantillons bruts avant utilisation. Des suspensions de poudres de diamant de taille de grains décroissante (15, 6, 3, 1 et 0,25 µm) ont été utilisées. A chaque étape, le cristal est endommagé sur une profondeur égale à 2 à 3 fois la taille du grain utilisé. Ainsi avec des grains de 15 µm les dégâts peuvent se propager jusqu'à 45 µm. Il est donc nécessaire d'enlever après chaque taille de grains, une épaisseur suffisante pour éliminer la plus grande partie de la zone perturbée par la taille précédente. Un comparateur mécanique, sensible au micromètre permet, à chaque étape, de contrôler l'épaisseur enlevée et un microscope optique permet de vérifier l'aspect de surface. Entre chaque étape de polissage, l'échantillon et son support sont placés dans un bain d'alcool soumis à des ultrasons pour éliminer les grains de polissage de l'étape précédente, restant sur l'échantillon, et ainsi éviter tout risque de pollution qui engendrerait des rayures profondes, difficilement effaçables par les étapes suivantes. Après la dernière étape, un recuit thermique à 800°C pendant deux heures est réalisé pour éliminer la majeure partie des défauts résiduels du polissage [Ouchani 3]. L'apatite étant un matériau isolant, un film de carbone de l'ordre de 6 nm est déposé à la surface pour écouler les charges au cours des irradiations d'ions. Cette couche est suffisamment mince pour ne pas empêcher mécaniquement une exfoliation.

## (ii) Protocole

Ouchani et al ont montré que l'exfoliation se produit pour des énergies d'implantation d'hélium égales à 400 keV, 800 keV et 1,6 MeV alors qu'elle ne se produit pas à 27 keV. Pour cette expérience, les énergies choisies sont de 50, 145 et 250 keV, elles correspondent à des parcours projetés, donnés par TRIM, de 0.4, 0.75 et 1.1  $\mu\text{m}$  respectivement. Pour chaque énergie, une dose de  $1,4 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$  est implantée, sur un échantillon poli, par pas de  $10^{16} \text{ He/cm}^2$  jusqu'à  $10^{17} \text{ He/cm}^2$ , puis par pas de  $5 \times 10^{15} \text{ He/cm}^2$  jusqu'à la dose finale. Le phénomène d'exfoliation étant dépendant de la dose locale d'ions, le faisceau est rendu homogène par balayage de la cible dans deux directions perpendiculaires. Un contrôle optique de la surface de l'échantillon est réalisé à chaque pas d'irradiation.

## 2. Résultats

Le contrôle optique révèle que, quel que soit l'échantillon, aucune exfoliation correspondant à la taille du faisceau ne se produit comme à plus haute énergie. Quelques rares bulles d'hélium de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, sont détectées à la surface de tous les échantillons à partir de  $10^{17} \text{ He/cm}^2$ . Ces bulles sont souvent regroupées sur un secteur bien particulier des échantillons ou bien encore elles sont alignées le long d'une rayure de polissage résiduelle (figure II-1). La germination de ces petites bulles d'hélium est probablement liée à la présence de défauts cristallins. La conclusion de cette expérience est que l'exfoliation dans un monocristal ne se produit pas si l'hélium est implanté à une profondeur inférieure à une valeur comprise entre 1,1 et 1,5  $\mu\text{m}$ . L'utilisation de la réaction nucléaire deuton sur hélium 3 n'est donc pas envisageable pour déterminer la concentration réelle d'hélium à l'exfoliation.



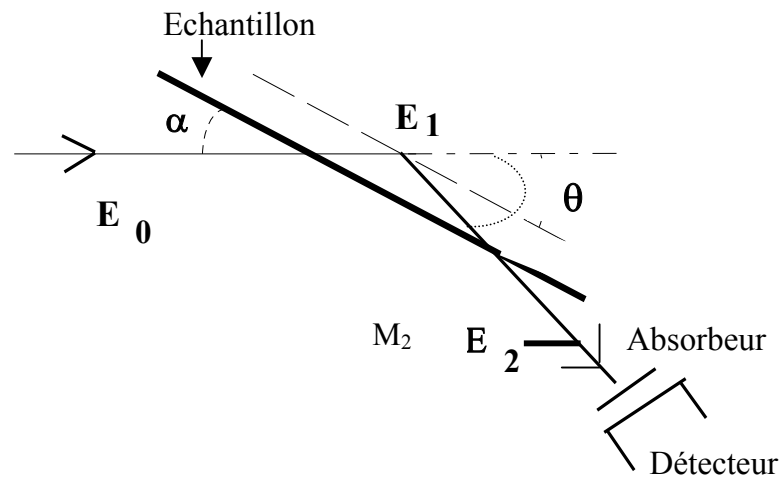
**Figure II-1** : Surface de la fluoroapatite après une implantation de  $10^{17} \text{ He/cm}^2$  à une énergie de 50 keV (5% théorique d'hélium)

### C. Recherche d'une diffusion sous contrainte

Une éventuelle diffusion sous contrainte de l'hélium jusqu'à la surface pourrait expliquer l'absence d'exfoliation lorsque l'hélium est implanté à basse énergie. Elle se traduirait par l'élargissement du profil avec la dose d'hélium implantée. A plus haute énergie même si cette diffusion est active, l'élargissement du profil d'hélium ne serait pas suffisant pour permettre à l'hélium d'atteindre la surface. Pour vérifier cette hypothèse, des doses croissantes d'hélium ont été implantées sur des monocristaux différents de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et les largeurs des différents profils d'implantation d'hélium obtenus ont été comparées.

#### 1. Principe de la mesure de la diffusion de l'hélium par ERDA

La technique ERDA (Analyse par la Détection des Reculs Elastiques) est utilisée pour mesurer la largeur d'un profil d'hélium implanté. Cette technique consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau monocinétique d'ions de masse  $M_1$  plus lourd que l'élément à doser de masse  $M_2$ . A la différence de la RBS, on ne détecte pas les ions incidents rétrodiffusés mais des atomes légers de la cible projetés vers l'avant. La géométrie utilisée est représentée sur la figure II-2.



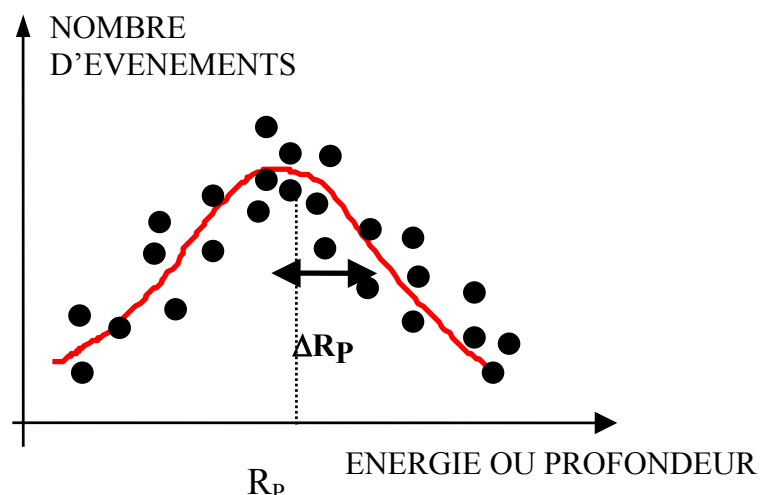
**Figure II-2 :** Représentation schématique de la géométrie de la technique ERDA utilisée reposant sur la projection vers l'avant des atomes de masse  $M_2$  de la cible par des ions de masse  $M_1 > M_2$ .

Ces atomes cibles ont une énergie après le choc égale à  $KE_0$  avec  $E_0$  l'énergie de l'ion incident et  $K$  le facteur cinématique donné par l'expression suivante :

$$K = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (\text{II-1})$$

où  $\theta$  est l'angle de diffusion de l'atome léger mesuré par rapport à la direction du faisceau incident. L'énergie des atomes projetés vers l'avant diminue rapidement avec l'angle  $\theta$ , et

tend vers 0 pour  $\theta = \pi/2$ . Il est donc intéressant de travailler avec un angle  $\theta$  faible pour avoir des atomes projetés les plus énergétiques possibles et ainsi de bien les séparer des ions d'analyse diffusés par les atomes lourds de la cible. Cependant, la profondeur analysable diminuant avec l'angle, un bon compromis est trouvé avec la valeur couramment utilisée :  $\theta = 30^\circ$  [Turos]. L'angle  $\alpha$  du faisceau incident avec la surface de la cible est en général pris tel que :  $\alpha = \theta / 2$ . Un absorbeur de mylar de  $9.5 \mu\text{m}$  est placé devant le détecteur de façon à arrêter les ions incidents diffusés, tout en laissant passer les atomes d'hélium projeté vers l'avant dont on veut analyser l'énergie. Cet écran est indispensable pour que le détecteur ne soit pas saturé par les ions incidents mais il induit une dispersion en énergie (straggling) des ions hélium [Annexe C]. L'utilisation d'ions carbone incidents permet de bien séparer le profil d'hélium du signal de l'hydrogène, un élément toujours présent à la surface d'un échantillon. L'énergie est choisie égale à 8,5 MeV en considérant la géométrie dans le centre de masse, et la réaction nucléaire :  $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$  dans ce même référentiel pour que la section efficace reste Rutherford. Les différents profils obtenus par ERDA donnent le nombre d'atomes d'hélium détectés en fonction de leur énergie (figure II-3). La comparaison de ces énergies avec une table de données permet de déterminer le profil de répartition des atomes d'hélium en fonction de la profondeur [Ouchani 2], pouvant, en première approximation, être considéré comme gaussien [Annexe C]. Une gaussienne est alors ajustée sur ce profil par une méthode des moindres carrés, le parcours projeté,  $R_p$ , et l'écart type,  $\Delta R_p$ , la définissant sont déterminés. **Une éventuelle augmentation de  $\Delta R_p$  après irradiation ou sous l'action de contraintes démontrerait un élargissement du profil d'hélium et mettrait en évidence un phénomène de diffusion.**



**Figure II-3 :** Schéma de principe d'un spectre ERDA, donnant le nombre d'atomes d'hélium détectés en fonction de leur énergie. Sur chaque profil, une gaussienne définie par les paramètres  $R_p$  (parcours projeté) et  $\Delta R_p$  (écart type) peut être ajustée.

## 2. Protocole

Les échantillons utilisés nommés A, B et C ont été soigneusement préparés comme décrit dans la partie I-B de ce chapitre. La cristallinité en surface est contrôlée par RBS associée à la canalisation (RBS-C) [Annexe D]. Elle s'est révélée relativement médiocre, avec des  $\chi_{\min}$  (niveau de désordre au voisinage de la surface) compris entre 20 et 30%, mais cependant suffisante pour rechercher une diffusion de l'hélium par ERDA. Ces échantillons ont ensuite reçu respectivement  $6 \times 10^{15}$  He/cm<sup>2</sup>,  $1.5 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> et  $3 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> à une énergie de 27 keV. Le code de calcul TRIM [annexe C] donne un parcours projeté correspondant égal à 230 nm et un écart type de 100 nm. Cette énergie de 27 keV permet de mettre le profil de distribution au centre de l'épaisseur analysable par la technique ERDA réalisée avec des ions carbone de 8,5 MeV. Les paramètres  $R_p$  et  $\Delta R_p$  sont alors mesurés sur chaque échantillon.

## 3. Résultats

Les paramètres  $R_p$  et  $\Delta R_p$  mesurés sont regroupés dans le tableau II-1. Les barres d'erreurs indiquées sont calculées à partir des erreurs statistiques données lors de l'ajustement de la gaussienne sur chaque spectre. Elles ne comprennent pas les incertitudes expérimentales difficiles à évaluer lorsqu'elles sont liées à de petites variations de position des échantillons sur le support. En effet, un faible écart de l'échantillon par rapport à la position théorique fait varier l'angle  $\theta$  d'incidence du faisceau, et d'après l'équation II-1, modifie l'énergie des ions hélium diffusés.

	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
Dose (He.cm <sup>-2</sup> )	$6 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
$R_p$ (nm)	$144 \pm 1$	$139 \pm 1$	$139 \pm 1$
$\Delta R_p$ (nm)	$46 \pm 1$	$47 \pm 1$	$43 \pm 1$

**Tableau II-1** :  $R_p$ , et  $\Delta R_p$  des profils d'hélium mesurés par ERDA réalisés avec des ions carbone de 8.5 MeV sur des échantillons ayant reçu des doses croissantes d'hélium.

Les parcours projetés  $R_p$  mesurés révèlent un désaccord flagrant entre la profondeur à laquelle les ions hélium se sont réellement arrêtés (144 nm) et la profondeur calculée par le logiciel TRIM (230 nm). Nous avons retrouvé dans le silicium un écart du même ordre de grandeur (198 nm mesuré par ERDA contre 304 nm calculé par TRIM). Ceci pourrait être lié



à une incertitude sur l'épaisseur de la feuille de mylar qui modifie la transformation de l'énergie des ions détectés en échelle de profondeur. Cette question n'a pas été approfondie, mais le point important à considérer est que les écarts types  $\Delta R_p$  restent du même ordre de grandeur pour des parcours projetés équivalents quel que soit la dose d'hélium. Compte tenu de ces résultats, la diffusion sous contrainte ne semble pas être le mécanisme pouvant expliquer l'absence d'exfoliation lorsque l'hélium est implanté à proximité de la surface.

## ***D. Recherche d'une diffusion sous irradiation***

Dans le cas du stockage des émetteurs alpha, les déplacements atomiques produits au cours des désintégrations alpha pourraient permettre une diffusion de l'hélium empêchant l'exfoliation. Le paragraphe ci-dessous décrit la recherche d'une éventuelle diffusion sous irradiation dans la fluoroapatite phosphocalcique.

### **1. Technique expérimentale**

Pour étudier cette éventuelle diffusion de l'hélium, il faut implanter préalablement cet élément dans les échantillons. Une dose de  $6 \times 10^{15}$  He/cm<sup>2</sup> (0.2% atomique) à 27 keV a été implantée dans 4 échantillons. Elle est très loin de la dose critique d'exfoliation et suffisante pour avoir une bonne statistique sur le profil des atomes d'hélium présents.

Les nombreux déplacements atomiques produits par les noyaux de recul ainsi que les quelques déplacements créés par les particules alpha ont été simulés par des irradiations d'ions oxygène de 400 keV pour les raisons suivantes :

(i) L'oxygène étant majoritaire dans la fluoroapatite, les doses utilisées devraient être sans effet sur la composition chimique.

(ii) Ils s'arrêtent loin du profil des ions hélium implantés :  $R_p(\text{O}, 400 \text{ keV}) = 600 \text{ nm}$  avec  $\Delta R_p = 10 \text{ nm}$ .

(iii) Leur perte d'énergie par choc nucléaire permet de créer un nombre suffisant de déplacements atomiques correspondant à ce que produisent les reculs  $\alpha$ .

(iv) La mesure de la diffusion du gaz peut être perturbée à cause de l'augmentation du désordre due à cette irradiation d'ions oxygène. Toutefois, comme la perte d'énergie

électronique n'est pas trop élevée les échantillons restent cristallins. En effet, elle est égale à 0,8 keV/nm, une valeur qui est à comparer avec la valeur de 0,41 keV/nm des ions hélium de 1,6 MeV recuisant les zones amorphes [Ouchani 1] et à celle de 1,4 keV/nm des ions bore de 5 MeV provoquant l'amorphisation totale de l'échantillon de fluoroapatite [Ouchani 3].

(v) La zone du profil d'hélium est située à une profondeur où le nombre de déplacements par atome produits par les ions oxygène de 400 keV varie peu. Cela signifie que la répartition des défauts autour de ce profil est relativement homogène.

Un échantillon a été conservé comme témoin, tandis que les trois autres nommés D, E et F ont été irradiés avec des doses respectives de :  $2 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>,  $5 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup> et  $10^{16}$  O/cm<sup>2</sup> créant un nombre croissant de déplacements par atome (dpa) sans amorphiser brutalement le monocristal. Le nombre de dpa produit par les ions oxygène dans les échantillons D, E et F au niveau de la zone d'arrêt des hélium de 27 keV est donné dans le tableau II-2. La recherche d'une diffusion sous irradiation qui devrait se traduire par un élargissement des profils d'hélium a été faite par ERDA.

## 2. Résultats

Le tableau II-2 donne les valeurs de  $R_p$  et de  $\Delta R_p$  des profils d'hélium mesurées sur les différents échantillons. Pour un même parcours projeté, les valeurs de  $\Delta R_p$ , mesurées sur les échantillons D, E, et F après irradiation, sont proches de la valeur mesurée sur l'échantillon témoin quelle que soit la dose d'ions oxygène utilisée. En conséquence aucune diffusion sous irradiation n'a pu être mise en évidence dans ces échantillons.

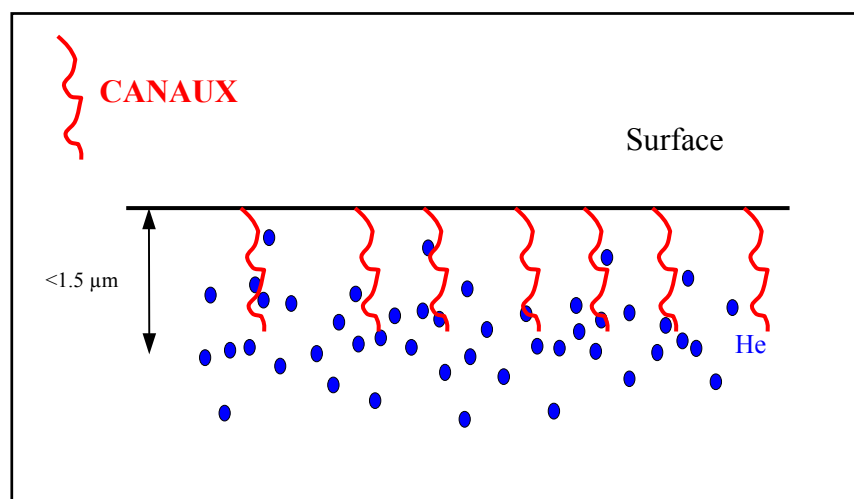
	Témoin	Echantillon D	Echantillon E	Echantillon F
Dose (O.cm <sup>-2</sup> )	0	$2 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$	$10^{16}$
dpa	0	0.37	0.93	1.87
$R_p$ (nm)	$144 \pm 1$	$144 \pm 1$	$141 \pm 1$	$147 \pm 1$
$\Delta R_p$ (nm)	$46 \pm 1$	$46 \pm 1$	$43 \pm 1$	$50 \pm 1$

**Tableau II-2 :  $R_p$  et de  $\Delta R_p$  des profils d'hélium mesuré par ERDA sur des échantillons ayant reçu des doses différentes d'ions oxygène correspondant à un nombre de déplacements atomiques croissant**

## E. Discussion

L'exfoliation du monocristal de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  est donc un phénomène qui se produit uniquement si le profil d'hélium est suffisamment distant de la surface. En dessous de  $1.5\ \mu\text{m}$  la proximité de la surface permet l'évacuation de l'hélium. La diffusion thermique étant trop lente, la diffusion sous contrainte étant peu probable, le mécanisme d'évacuation de l'hélium pourrait être lié à la formation d'un réseau de microcanaux perpendiculaire à la surface et interconnectés sur toute la profondeur implantée dans lesquels le gaz peut circuler et atteindre la surface [Thomas] (figure II-4).

Dans le cadre du conditionnement des déchets nucléaires, le débit de dose étant beaucoup plus faible, il se pourrait que les microcanaux supposés aient plus de temps pour se former et donc que l'exfoliation soit évitée. Par ailleurs, puisque l'exfoliation se produit lorsque l'hélium est implanté au-delà de  $1.5\ \mu\text{m}$ , ces réseaux de canaux ne semblent se développer que dans les régions avec une concentration suffisante en hélium. L'accumulation de l'hélium radiogénique étant supposée relativement uniforme, on peut penser que ces microcanaux pourraient se former plus facilement dans le cas d'une matrice contenant des actinides. Ceci pourrait être vérifié, si on arrive à empêcher l'exfoliation par des implantations de profils d'hélium à des profondeurs croissantes entre 0 et  $1.5\ \mu\text{m}$  de façon à créer une région uniformément dopée en hélium allant de la surface à la profondeur où se produit l'exfoliation. Si l'exfoliation était empêchée par ces implantations successives, elle pourrait ne pas se produire dans le cas d'une matrice uniformément dopée en actinides.



**Figure II-4 :** Schéma de principe de l'évacuation de l'hélium implanté à proximité de la surface par un réseau de microcanaux.

## **II. Etude du comportement de l'hélium implanté dans des frittés**

### ***A. Introduction***

Le chapitre I a montré que pour incorporer des actinides dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , il est nécessaire de modifier sa composition chimique. Nous avons aussi vu que la fluoroapatite possédant un groupement silicate dans sa formulation  $(\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2)$  est l'apatite offrant le plus de potentialités pour le conditionnement des actinides [Carpéna 6 et 8]. Un changement de composition chimique peut modifier certaines propriétés physico-chimiques de la matrice comme la réponse à l'accumulation d'hélium et sa diffusion thermique. Par ailleurs, comme le conditionnement des actinides est envisagé dans des céramiques, il faut aussi considérer le fait que dans une matrice polycristalline, l'effet de l'hélium pourra être différent de ce qui a été rapporté sur le monocristal de fluoroapatite phosphocalcique. En conséquence, l'étude présentée ci-dessous a porté sur la recherche d'une exfoliation sous irradiation d'hélium dans des frittés de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  afin de voir l'influence de la microstructure et de la composition chimique sur ce phénomène macroscopique.

### ***B. Techniques expérimentales***

Pour mettre en évidence une éventuelle exfoliation de ces frittés de fluoroapatite, un faisceau d'ions hélium de 800 keV a été utilisé pour incorporer par implantation, l'hélium dans les échantillons et pour repérer le début de l'exfoliation en suivant par RBS, l'évolution de la concentration d'un élément marquant la surface.

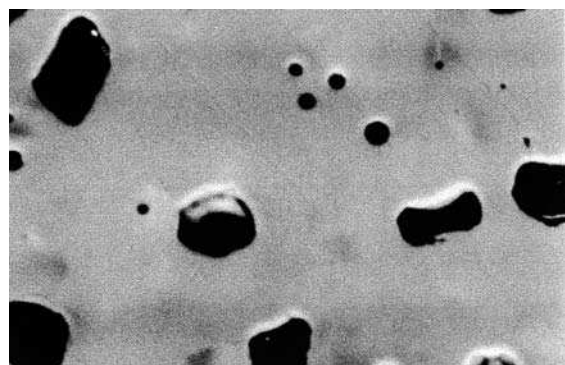
#### **1. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).**

Le ralentissement d'un faisceau d'ions pénétrant dans la matière est dû à des chocs successifs sur les noyaux et les cortèges électroniques des atomes de la cible [Annexe C]. Pour des énergies de quelques centaines de keV par unité de masse atomique, le ralentissement nucléaire moyen est faible mais le nombre de chocs avec un grand transfert d'énergie est suffisant pour être exploité en analyse. La RBS est une technique d'analyse découlant de ce type d'interaction. Elle est basée sur la diffusion élastique, appelée diffusion Rutherford, d'ions incidents monocinétiques plus légers que les atomes de la cible, en général des ions hélium. Une faible fraction de ces ions sont diffusés vers l'arrière par les différents

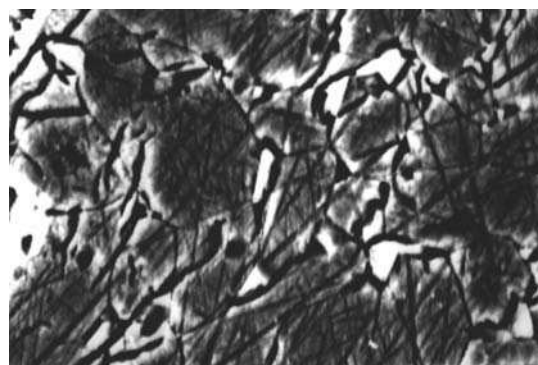
atomes de la cible et peuvent être analysés en énergie par un détecteur positionné à un angle donné par rapport à la direction du faisceau incident. L'énergie mesurée permet d'identifier la masse de l'atome sur lequel la particule a été diffusée, de faire des analyses quantitatives de couches minces ou de doser un élément préalablement implanté [annexe D].

## 2. Description et préparation des échantillons

Pour l'étude de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , nous disposons d'échantillons de 1,4 cm de diamètre, obtenus par frittage non réactif à 1000°C pendant 10 minutes à partir de poudres compactés du composé [Sénamaud]. La céramique de fluoroapatite phosphocalcique obtenue, a une taille de grains de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$  et est très compacte avec une densité très proche de la densité théorique ( $d_{\text{exp}} = 3,18 \text{ g/cm}^3$  contre  $d_{\text{th}} = 3,2 \text{ g/cm}^3$ ). Pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ , les pastilles de 0,9 cm de diamètre, ont été élaborées par frittage réactif à 1500°C pendant 6 heures [Boyer 2]. Les frittés obtenus ont une taille de grains de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  (figure II-5a), mais ils possèdent de nombreuses porosités, de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ , représentant environ 10% du volume total (figure II-5b) ( $d_{\text{exp}} = 3,05 \text{ g/cm}^3$  contre  $d_{\text{th}} = 3,4 \text{ g/cm}^3$ ). Ces deux échantillons sont préparés selon la méthode décrit dans la partie I-B de ce chapitre.



(a) |————| 50 $\mu\text{m}$



(b) |————| 10 $\mu\text{m}$

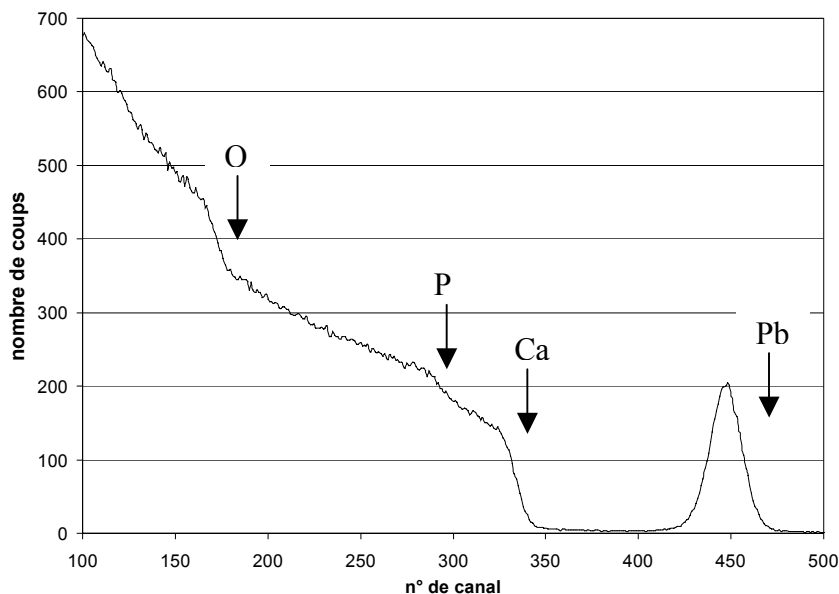
**Figure II-5 :**

(a) Porosités d'un échantillon de  $\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  poli.

(b) Révélation des joints de grains de ce même échantillon par une attaque chimique pendant deux minutes avec  $\text{HNO}_3$  à 7%.

### 3. Procédure expérimentale

Un élément marquant les 50 premiers nanomètres de la couche de surface est implanté pour repérer la dose critique d'hélium produisant l'exfoliation. L'intégrale correspondant à cet élément implanté disparaîtra du spectre RBS au moment de l'exfoliation [Ouchani 2]. Un élément lourd est choisi comme marqueur pour éviter des interférences avec le spectre RBS des constituants des échantillons de fluoroapatite étudiés. Des ions de plomb de 100 keV ont été choisis et implantés avec une dose de  $5 \times 10^{15}$  Pb/cm<sup>2</sup> pour avoir une bonne statistique sur le signal RBS. Les dégâts d'irradiation produit par les ions plomb ne perturbent pas l'expérience puisque ce profil est implanté à moins de 50 nm de la surface, comparé à plus de 2 µm pour les ions hélium de 800 keV. Pour Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, le spectre RBS obtenu, présenté sur la figure II-6, montre un profil d'implantation de l'élément plomb entre les canaux 420-475, bien détaché du signal du calcium apparaissant vers le canal 340. Pour Ca<sub>9</sub>Nd<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>, l'élément néodyme ayant une masse élevée, le signal plomb n'est pas aussi nettement séparé.



**Figure II-6 :** Spectre RBS réalisé avec des ions hélium de 800 keV sur un échantillon de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> préalablement implanté en surface avec  $5 \times 10^{15}$  Pb/cm<sup>2</sup>. Les flèches correspondent à l'énergie à laquelle apparaissent les ions rétrodiffusés en surface sur les différents atomes de la cible. Le pic apparaissant entre les canaux 420 et 475, correspond au plomb implanté.

Les spectres sont enregistrés par pas successif de  $6 \times 10^{15}$  He/cm<sup>2</sup> jusqu'à  $2 \times 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>, soit pratiquement deux fois la dose théorique d'exfoliation des monocristaux de fluoroapatite. Le faisceau d'hélium, issu de l'accélérateur ARAMIS, doit assurer une répartition homogène sur l'échantillon. Il a été trouvé expérimentalement que cette condition est respectée en surfocalisant le faisceau. L'homogénéité et la taille du faisceau sont contrôlées pour déterminer précisément le nombre d'hélium implanté par centimètre carré [Ouchani 3]. Dans ces conditions de surfocalisation, à travers un diaphragme de 1 mm de diamètre, la section droite du faisceau est de l'ordre de 0,02 cm<sup>2</sup>.

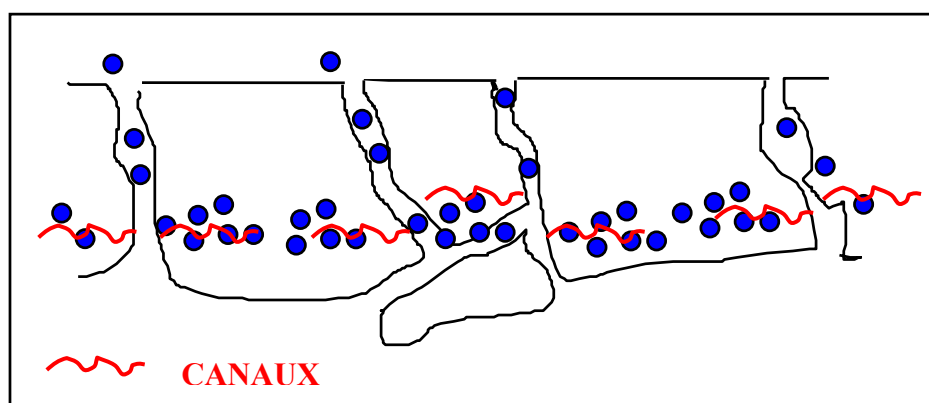
### **C. Résultats**

L'exfoliation est détectée si l'intégrale du signal plomb, mesurée par RBS, diminue brutalement signifiant la disparition d'une partie de la couche de surface contenant le marqueur de plomb. Au cours de l'implantation pas à pas de  $2 \times 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>, cette intégrale est restée rigoureusement constante pour Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> et pour Ca<sub>9</sub>Nd<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>. Cette constance du signal de plomb avec la dose d'hélium implantée, démontre que l'exfoliation ne se produit pas sur ces deux frittés malgré une dose cumulée d'hélium presque deux fois plus grande que la dose critique mesurée sur le monocristal de fluoroapatite phosphocalcique. Cette absence d'exfoliation a été vérifiée sur les deux échantillons à l'aide d'un microscope optique, et en plus, par microscopie électronique à balayage dans le cas de la fluoroapatite à un silicate.

### **D. Discussion**

Contrairement aux monocristaux de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, les frittés de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> et de Ca<sub>9</sub>Nd<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub> résistent à l'accumulation d'hélium implanté. La microstructure a donc une influence manifeste sur cette résistance, grâce à une évacuation probable de l'hélium par les joints de grains. Cependant, compte tenu de la relativement grande taille des grains de la céramique Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (40 μm), la diffusion thermique intragranulaire est trop faible pour faire diffuser l'hélium jusqu'aux joints de grains [Ouchani 2]. Des petites exfoliations auraient dû se produire au niveau de chaque grain sous faisceau d'hélium. Pour Ca<sub>9</sub>Nd<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub> (taille de grains de 10 μm) le problème est identique puisque des résultats préliminaires montrent que la diffusion thermique intragranulaire est environ 10 fois plus faible que dans le cas de la fluoroapatite phosphocalcique. Il existe donc, dans ces deux compositions d'apatites, un mécanisme efficace d'évacuation de l'hélium hors des grains. Cette évacuation pourrait se faire grâce à la formation d'un réseau de microcanaux interconnectés sur toute la profondeur

implantée [Thomas]. Cependant, étant donné les résultats obtenus sur le monocristal et les grandes tailles de grains de ces frittés (40 et 10  $\mu\text{m}$ ), l'hélium n'est pas en mesure d'atteindre un joint de grains avec des microcanaux perpendiculaires à la surface. En revanche une géométrie de ces canaux parallèles à la surface comme celle présentée sur la figure II-7 le permettrait. Grâce à la probable diffusion par les joints de grains, l'hélium pourrait ensuite atteindre la surface. Dans le cadre du stockage d'émetteurs alpha dans ces céramiques, ce mécanisme d'évacuation de l'hélium pourrait être tout à fait efficace. Par ailleurs, un point important à considérer concerne l'évacuation de l'hélium de l'intérieur des grains par ces microcanaux. En effet, ces microcanaux peuvent former des chemins continus favorisant la dissolution de la céramique.



**Figure II-7 :** Schéma de principe de l'évacuation de l'hélium implanté en profondeur dans une céramique par un réseau de microcanaux et par la diffusion à travers les joints de grains



## **Chapitre III**

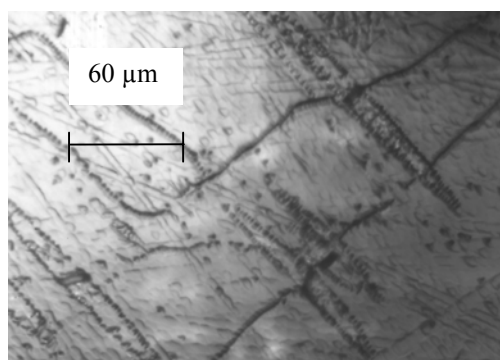
# **EFFET DE LA DECROISSANCE ALPHA SUR LA DISSOLUTION DE LA FLUOROAPATITE**

L'auto-irradiation liée aux actinides présents dans les matrices peut rendre ces dernières chimiquement moins résistantes à cause, soit de l'accumulation de l'hélium radiogénique, soit de l'amorphisation par les noyaux de recul. Ces effets d'irradiation peuvent modifier la vitesse de dissolution. Les variations de ce paramètre ont été étudiées sur des monocristaux de fluoroapatite phosphocalcique afin d'éliminer, en première approche, l'influence des joints de grains.

## I. Techniques expérimentales

### A. Préparation des échantillons

Une surface initialement très plane et de bonne cristallinité est nécessaire pour ces études de dissolution. Les échantillons disponibles pour la mesure du coefficient de diffusion de l'hélium ont une qualité cristalline en surface relativement médiocre ( $\chi_{\min} = 20$  à 30%). Pour améliorer cette cristallinité, la technique de préparation précédemment décrite a été modifiée en incluant, une légère attaque chimique avec  $\text{HNO}_3$  à 1% après chaque étape de polissage. Cette attaque, en éliminant préférentiellement les zones désordonnées doit améliorer la cristallinité de l'échantillon. L'attaque révèle aussi les zones désordonnées sous-jacentes à d'anciennes rayures devenues invisibles au microscope optique. Par ailleurs, on aperçoit, dans toute l'épaisseur de l'échantillon, la présence de défauts se présentant sous la forme de losanges noirs très allongés avec en leur centre une zone très altérée (figure III-1).



**Figure III-1** : Etat de surface d'un monocristal de fluoroapatite après attaque chimique avec  $\text{HNO}_3$  à 1% durant le polissage

Ces défauts cristallins semblent être préférentiellement orientés et sont donc très probablement les défauts vus par Faure et al au cours de la croissance des monocristaux [Faure]. Ils expliquent le  $\chi_{\min}$  rarement inférieur à 20% mesurés dans les échantillons mis à notre disposition. Les monocristaux utilisés pour la mesure relative de la solubilité présentent un  $\chi_{\min}$  moyen de 25%.

## ***B. Principe de la technique expérimentale***

Le principe de cette technique consiste à irradier, avec des ions hélium simulant les particules alpha ou avec des ions plomb simulant les reculs alpha, un échantillon de fluoroapatite sur lequel une grille de 3 mm de diamètre, formée de barreaux de 80  $\mu\text{m}$  de large espacés de 180  $\mu\text{m}$ , a été fixé à l'aide de petits ressorts. Cette grille permet une succession de zones irradiées (180  $\mu\text{m}$ ) et de zones non-irradiées (80  $\mu\text{m}$ ).

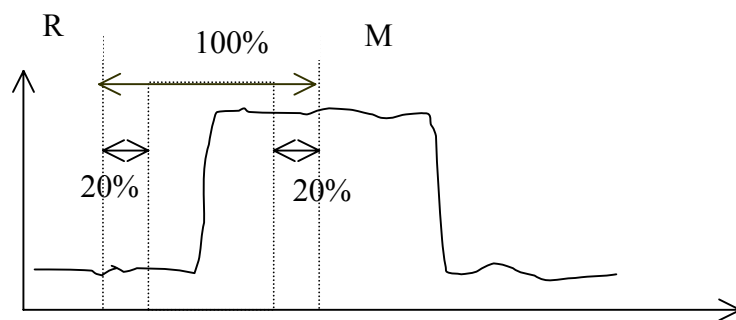
Une attaque chimique homogène de la surface de l'échantillon réalisée avec une solution d'acide nitrique dilué met en évidence des différences de hauteur entre les zones irradiées et non irradiées. Ces hauteurs mesurées à l'aide d'un profilomètre de surface, permettent de comparer la dissolution relative des deux types de zone.

Pour déterminer à partir de ces résultats, les vitesses de dissolution absolues, il a été nécessaire de déterminer au préalable, dans les mêmes conditions, la vitesse de dissolution de la fluoroapatite non irradiée. Dans ce but une couche de carbone d'environ 20 nm a été évaporée sur un échantillon vierge muni au préalable d'une grille sur sa surface. La zone recouverte de carbone étant chimiquement inerte vis à vis de  $\text{HNO}_3$  à faible concentration, le temps d'attaque, la différence de hauteur entre deux zones recouvertes et non recouvertes de carbone permettent de déterminer la vitesse de dissolution de la fluoroapatite phosphocalcique non irradiée.

Des essais préliminaires ont montré qu'une solution d'acide nitrique à  $1,4 \times 10^{-4}$  M était adaptée à ces expériences car elle dissolvait, en un temps raisonnable, une épaisseur mesurable inférieure à la profondeur d'implantation de l'hélium ou à l'épaisseur de la couche amorphe.

### C. Mesure de la hauteur des créneaux

Un profilomètre DEKTAK 3030 est utilisé pour mesurer les différences de hauteur respectives des différentes zones sur les échantillons. Ce système permet de déterminer des variations de hauteur dans une gamme comprise entre 1 nm et 130  $\mu\text{m}$ . Pour effectuer ces mesures l'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) de rayon de courbure de 12.5  $\mu\text{m}$  est amené au contact de la surface. Après avoir fixé la distance à parcourir, la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet, les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. Une vitesse lente est utilisée pour obtenir une bonne résolution, et une force d'appui moyenne est souhaitable pour ne pas endommager le cristal. Les profils sont généralement réalisés sur une distance d'exploration au moins égale à 500  $\mu\text{m}$  pour rencontrer une succession de plusieurs zones irradiées et non irradiées. Cette répétition de profils permet d'éliminer les accidents aléatoires et donc d'obtenir un résultat plus précis en moyennant les hauteurs obtenues. Pour déterminer la différence de hauteur entre deux zones, les curseurs de mesures appelés R et M, sont placés en bas et en haut de la marche visible sur le moniteur du DEKTAK. (figure III-2). La vérification, par cette méthode, de l'état de surface des échantillons avant utilisation montrent des fluctuations de surface de l'ordre de 10 nm et quelques pics étroits correspondant à des poussières qu'il est toujours difficile d'éliminer complètement. Il est important de noter que puisque le stylet a un rayon de courbure de 12.5  $\mu\text{m}$ , il ne peut résoudre les trous de dimension inférieure à celle du stylet.

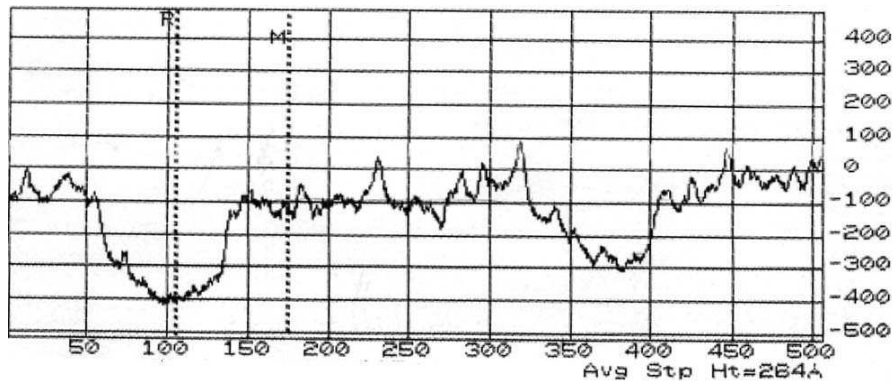


**Figure III-2 :** Principe de la mesure, à l'aide du DEKTAK 3030, de la différence de hauteur des aspérités sur la surface d'un échantillon. Elle est calculée à partir de la différence de la hauteur moyenne établie au niveau de chaque curseur. Chaque hauteur moyenne est prise sur 20 % de la distance entre R et M.

## II. Résultats

### A. Attaque chimique de l'échantillon vierge

L'état de surface de l'échantillon après évaporation de carbone à travers la grille révèle des creux d'environ 20 nm de profondeur qui correspondent bien à la valeur de l'épaisseur de carbone déposée (figure III-3).

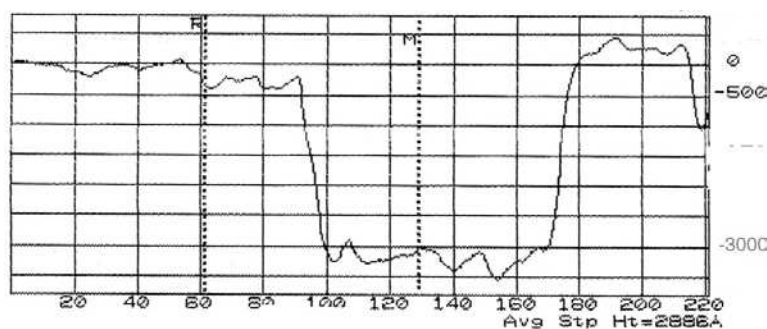


**Figure III-3 :** profil de l'échantillon de fluoroapatite possédant une succession de zones vierges et de zones recouverte d'une couche de carbone ; l'échelle horizontale est donnée en microns, et l'échelle verticale en Angström.

Avec la solution d'acide nitrique à  $1,4 \times 10^{-4} \text{M}$ , des attaques successives ont été effectuées jusqu'à l'obtention d'une profondeur d'attaque assez grande permettant une meilleure précision sur la vitesse de dissolution. La moyenne, des différences de hauteur entre la zone vierge et la zone recouverte de carbone (figure III-4), est égale à  $(270 \pm 40) \text{ nm}$  après un temps cumulé d'attaque de 18 heures 30 (tableau III-1). Ce tableau montre également que la vitesse d'attaque est constante avec le temps. En enlevant à cette différence l'épaisseur du dépôt de carbone initial (20 nm) et en divisant par le temps total d'attaque, la vitesse de dissolution  $v$  d'une fluoroapatite phosphocalcique non irradiée, vers  $\text{pH} = 4$ , est égale à :

$$v = \frac{270 - 20}{1110} = 0.23 \pm 0.04 \text{ nm/min} \quad (\text{HNO}_3, 1,4 \times 10^{-4} \text{M}).$$

Cette vitesse de dissolution obtenue pour la fluoroapatite non irradiée à  $\text{pH} = 3,85$  est comparable à celle rapportée par Valsami-Jones et al à un  $\text{pH}$  voisin (3,95) [Valsami-Jones].



**Figure III-4** : Fluoroapatite avec couche de carbone après 900 minutes d'attaque chimique ; l'échelle horizontale est donnée en microns, et l'échelle verticale en Angström

Temps cumulé d'attaque chimique (min)	Différences de hauteur entre la zone recouverte de carbone et la zone vierge (en nm)	Moyenne (nm)
210	57 46 44 56 62 55 50 57 62 54 44 40	$50 \pm 5$
1110	364 270 300 320 175 342 300 290 273 289 280 320 260 210 250 260 160 180	$270 \pm 40$

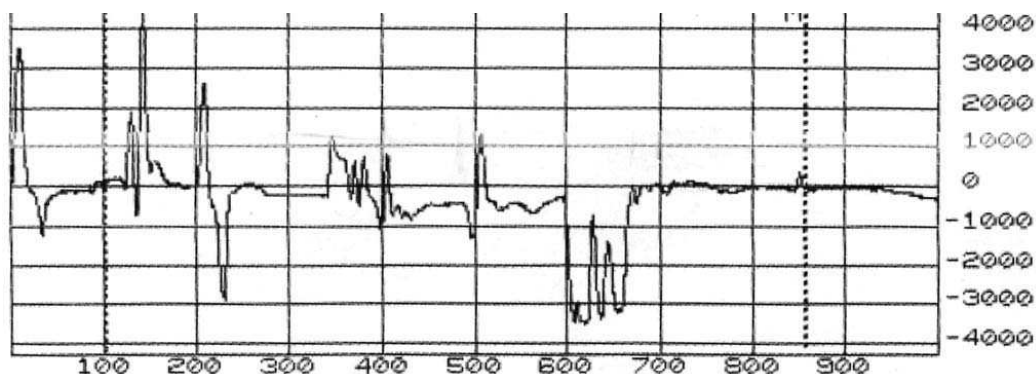
**Tableau III-1** : Différence de hauteur entre la zone vierge et la zone recouverte de carbone après des attaques chimiques successives avec  $\text{HNO}_3$ ,  $1.4 \times 10^{-4} \text{M}$ .

### ***B. Attaque chimique de l'échantillon implanté en hélium***

La présence d'hélium radiogénique à forte concentration a été simulée par une implantation de  $10^{17} \text{ He/cm}^2$  à travers la grille à barreaux, à une énergie de 50 keV. Le profil d'hélium implanté est suffisamment proche de la surface du monocristal ( $0,4 \mu\text{m}$ ), pour que les chemins d'évacuation de l'hélium puissent y aboutir, tout en étant suffisamment éloigné pour mesurer assez précisément les conséquences de cette perte d'hélium sur la vitesse de lixiviation.

L'analyse DEKTAK de la surface de l'échantillon après irradiation révèle, un gonflement des zones irradiées par rapport au cristal vierge de l'ordre de 26 nm. Cet accroissement de volume est très probablement lié aux contraintes créées dans le réseau par les déplacements atomiques dus à l'implantation et par la présence même de l'hélium. Le code TRIM montre que cette implantation peut perturber le cristal jusqu'à une profondeur de 600 nm. Le gonflement en volume serait alors de l'ordre de 4%. Nous pouvons en conclure que l'amorphisation de l'échantillon n'est pas complète car dans ce cas un gonflement de 10% a été observé [Weber 5].

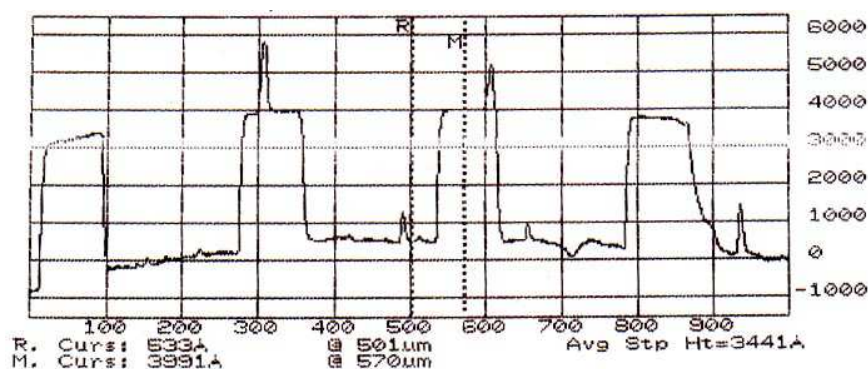
L'analyse de l'état de surface révèle également la présence de pics et de creux prononcés, dus à la présence de cloques et de petites exfoliations (figure II-1), qui rendent difficile l'identification des zones irradiées et non irradiées (figure III-5).



**Figure III-5 :** profil de l'échantillon de fluoroapatite possédant une succession de zones vierges et de zones irradiées avec  $10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>, après une attaque chimique de 20 minutes avec HNO<sub>3</sub> à  $1,4 \times 10^{-4}$  M ; l'échelle horizontale est donnée en microns, et l'échelle verticale en Angström.

Pour palier cet inconvénient, une nouvelle irradiation de  $5 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> à 50 keV a été réalisée sur un autre échantillon. L'analyse de l'état de surface obtenu après une attaque chimique de 3 heures 30 montre une différence de hauteur moyenne de  $(345 \pm 8)$  nm entre les zones irradiées et les zones non irradiées (figure III-6). Si on considère un gonflement des zones irradiées de l'ordre de 10 nm et que 50 nm d'apatite vierge sont attaqués en 3 heures 30, la vitesse de dissolution de la fluoroapatite irradiée avec des ions hélium peut alors être déterminée. Elle est égale à :  $v = \frac{345 + 10 + 50}{210} = 1.9 \pm 0.1$  nm/min.

Un monocristal de fluoroapatite phosphocalcique implanté en hélium se dissout donc environ 8 fois plus vite que la fluoroapatite vierge dans une solution d'acide nitrique à  $1,4 \times 10^{-4}$  M.

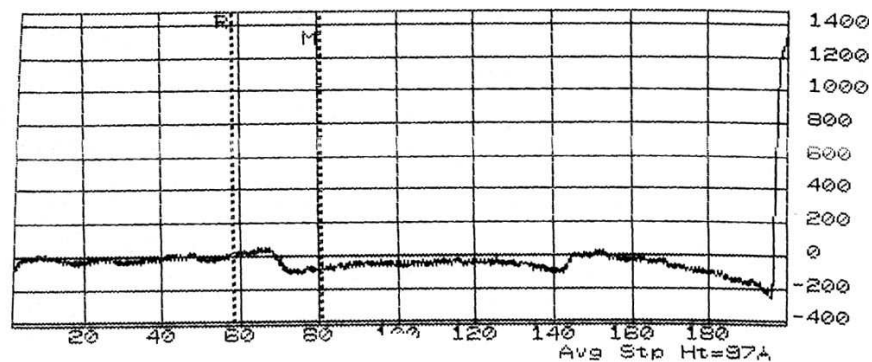


**Figure III-6 :** profil de l'échantillon de fluoroapatite possédant une succession de zones vierges et de zones irradiées avec  $5 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup>, après une attaque chimique de 210 minutes avec HNO<sub>3</sub> à  $1,4 \times 10^{-4}$  M ; l'échelle horizontale est donnée en microns, et l'échelle verticale en Angström.

### C. Dissolution de la fluoroapatite amorphe

Une irradiation d'ions plomb à 320 keV a été réalisée à travers une grille à barreaux pour obtenir une succession de zones cristalline et amorphe. En accord avec la distribution en profondeur des déplacements atomiques calculée par TRIM et les résultats expérimentaux de Ouchani et al [Ouchani 3], la dose d'ions a été choisie égale à  $10^{14}$  Pb/cm<sup>2</sup> pour obtenir une épaisseur de couche superficielle amorphe de l'ordre de 100 nm.

La valeur moyenne des différentes hauteurs de marche mesurées sur l'échantillon de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, indiquent un gonflement de 12 nm des zones irradiées, par rapport aux zones vierges (Figure III-7). Le gonflement en volume lié à l'amorphisation est donc de l'ordre de 12 % puisque les ions plomb amorphisent l'échantillon de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> sur environ 100 nm d'épaisseur. Ce gonflement est du même ordre de grandeur que celui mesuré sur Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [Weber 5].



**figure III-7 : Différence de hauteur exprimée en angström entre les zones amorphes et les zones cristallines**

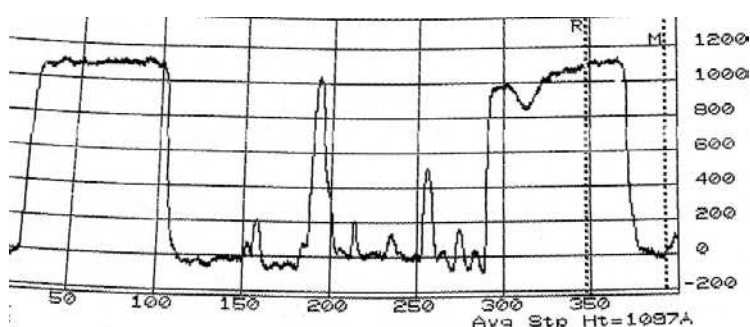
Après une attaque chimique de 2 minutes de l'échantillon précédemment irradié, une inversion de la hauteur des marches est constatée. Les zones amorphes se retrouvent en retrait de 35 nm par rapport aux zones cristallines (tableau III-2). Compte tenu du gonflement initial de 12 nm, les zones irradiées ont diminué d'environ 50 nm par rapport aux zones vierges. Une nouvelle attaque de 2 minutes, augmente la différence de hauteur entre les zones irradiées et les zones non-irradiées d'environ 85 nm, alors que lors d'une troisième attaque, cet écart ne s'accroît seulement que de 25 nm comme le montre la figure III-8 et le tableau III-2. La diminution de la vitesse d'attaque suggère que le substrat cristallin a été atteint. Par ailleurs, le profil de la figure III-8 présente dans la zone irradiée un pic étroit de la même hauteur que les zones vierges et quelques pics moins intense. Ces pics sont probablement liés à la présence de poussières au moment de l'implantation masquant de petites zones non atteinte par les ions



plomb. A partir de la vitesse de dissolution de la fluoroapatite vierge (0,23 nm/min), celle de la fluoroapatite amorphe peut être déterminée dans les mêmes conditions d'attaque. En 2 minutes environ 0,5 nm d'apatite vierge est attaquée. D'après le tableau III-1 la zone irradiée avec des ions plombs se dissout alors à la vitesse de :

$$v = \frac{35 + 12 + 0.5}{2} = 24 \pm 4 \text{ nm/min.}$$

En conséquence, la fluoroapatite amorphe se dissout 100 fois plus vite que la fluoroapatite cristalline lorsqu'elle est immergée dans une solution d'acide nitrique  $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



**Figure III-8 :** Différence de hauteur exprimée en angström entre les zones amorphes et les zones cristallines après 6 minutes d'attaque chimique avec  $\text{HNO}_3$  à  $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Temps cumulé d'attaque chimique (minutes)	Différence de hauteur entre la zone vierge et la zone irradiée (nm)	Moyenne (nm)
0	-9 -19 -12 -11 -16 -10 -10	$-12 \pm 3$
2	36 30 41 45 43 40 35 28 29 34 22 33 44 51 36 12	$35 \pm 7$
4	100 88 100 105 81 120 98 99	$99 \pm 6$
6	112 105 98 124 112 104 112 111 131 102 100 111 97 110 114 110	$110 \pm 6$

**Tableau III-2 :** Différence de hauteur entre la zone vierge et la zone irradiée après des attaques chimiques successives avec  $\text{HNO}_3$ ,  $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

### III. Discussion

Ce travail montre que la vitesse de dissolution de la fluoroapatite devient 8 fois plus grande après irradiation avec une dose élevée d'ions hélium (de l'ordre de 5% atomique). Par cette première approche, on peut dire que l'évacuation de l'hélium pourrait diminuer la résistance chimique de la matrice apatitique. Cette expérience reste cependant difficilement transposable au stockage car elle ne tient pas compte de l'effet simultané des reculs alpha. Elle a toutefois le mérite de mettre en évidence, pour la première fois, un effet possible de l'accumulation de l'hélium sur la vitesse de lixiviation de la céramique.

Par ailleurs, nous avons montré que la vitesse de dissolution de la fluoroapatite amorphe est plus grande de deux ordres de grandeurs que pour l'apatite vierge dans les conditions d'attaque chimique utilisées. Ce résultat renforce la nécessité de conserver la matrice cristalline durant tout le temps de stockage ou d'entreposage pour garantir sa sûreté à long terme.

Le pH relativement acide de la solution d'attaque utilisée pour dissoudre nos échantillons ne devrait pas exister dans un site de stockage. Toutefois, il est probable que quel que soit le pH la vitesse de dissolution de la matrice amorphe sera plus grande que si la matrice reste cristalline. Compte tenu de la présence probable de ciments et d'argiles, un site de stockage sera plutôt un milieu basique. Dans ce cas l'apatite est très insoluble [Elliot]. De plus, la température d'un site de stockage ou d'entreposage sera probablement supérieure à 25°C, ce qui diminuera aussi la vitesse de dissolution étant donné que la solubilité de l'apatite est rétrograde avec la température [Valyashko, Ewing 1]. Enfin et surtout, la composition de l'apatite envisagée comme phase hôte des actinides n'est pas  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , mais plutôt une apatite phospho-silicatée. Des études en cours tendent à prouver que l'introduction du groupement silicate dans la structure améliore considérablement la tenue chimique du matériau [Carpéna 3].

## **Chapitre IV**

# **ÉTUDES EXPERIMENTALES DE LA CREATION DES DEFAUTS DANS LES APATITES**

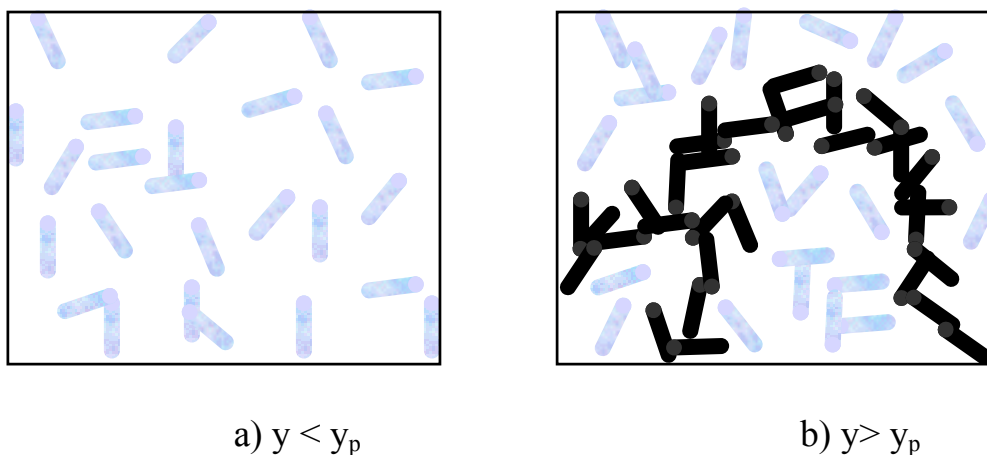
Au cours de chaque événement de décroissance alpha, le noyau de recul produit une cascade de déplacements atomiques très localisée. Dans un grand nombre de cas, l'accumulation de ces défauts localisés peut provoquer l'amorphisation totale des phases cristallines hôtes. Comme il a déjà été évoqué, l'amorphisation d'un matériau modifie ses propriétés physiques et chimiques. Ainsi, la lixiviation peut être augmentée d'un facteur compris entre 10 et 100 suivant la nature de la céramique. Par ailleurs, la surface spécifique d'attaque par l'eau est fortement augmentée s'il y a apparition de fissures sous l'action des contraintes mécaniques produites par le gonflement en volume toujours associé à l'amorphisation. Ces deux effets augmentent le risque de relâchement des actinides dans la biosphère. Il sera donc important d'éviter à chaque instant l'amorphisation totale de la céramique, d'autant plus que ce processus est irréversible dans les conditions du stockage ou de l'entreposage. En effet, les températures nécessaires à la recristallisation d'un matériau totalement amorphe ne seront probablement jamais atteintes dans une matrice.

Il faut aussi noter qu'éviter l'amorphisation totale du matériau n'est pas une condition suffisante pour garantir une sûreté maximale du site de stockage ou d'entreposage. Dans une matrice partiellement amorphe, le relâchement des actinides peut aussi être fortement accéléré lorsque les traces amorphes se rejoignent entre elles et aboutissent à la surface.[Chaumont 1].

Deux cas sont à considérer :

- (i) A bas niveau de désordre  $y < y_p$  (figure IV-1a), la plupart des traces de recul  $\alpha$  sont indépendantes les unes des autres et l'augmentation de la vitesse de dissolution est due aux quelques traces au contact de la surface de la matrice. Nous sommes alors dans des conditions de sûreté maximale pour le confinement des radionucléides.
- (ii) Si le taux de désordre augmente la densité des traces devient telle qu'un phénomène de percolation entre les défauts va activer le processus de dissolution. En effet, au-dessus du seuil de percolation des défauts,  $y_p$ , on peut trouver, dans la céramique des chemins continus de dissolution qui vont augmenter très fortement la surface d'attaque (figure IV-1b).

Comme la forme des volumes désordonnés isolés créés par un recul alpha n'est pas bien définie, il est difficile d'évaluer précisément le seuil de concentration de défauts menant à la percolation. Il de l'ordre de 20 à 30% dans un système à 3 dimensions [Chaumont 1].



**Figure IV-1 :** a) Schéma des traces de recul  $\alpha$  à bas niveau de désordre  $y$  inférieur au seuil de percolation des défauts  $y_p$ . ; b) Schéma à forte concentration de défauts ( $y > y_p$ ), apparition de chemins continus de dissolution.

Il est important de noter qu’au cours du stockage ou de l’entreposage, le matériau hôte subira un nombre de décroissances alpha pouvant être jusqu’à 30 fois plus important que la dose critique d’amorphisation de la matrice [Chaumont 1]. En effet, le nombre de déplacements par atome (dpa) menant à l’amorphisation dépend du matériau hôte mais il est quasiment toujours inférieur à 1 dpa, alors que le nombre de dpa cumulé peut atteindre 20 dans les conditions de stockage. En conséquence, si aucune précaution n’est prise, l’amorphisation totale peut se produire à tout moment et mener à une forte augmentation du relâchement des actinides dans la géosphère. Les matrices envisagées pour le stockage ou l’entreposage des actinides doivent donc présenter des mécanismes efficaces de recuit des défauts non seulement pour éviter l’amorphisation totale mais aussi pour maintenir la concentration de désordre en dessous du seuil de percolation des défauts. En conclusion, pour un conditionnement à long terme des actinides, le point important à considérer est l’évolution du niveau de désordre. Pour déterminer cette évolution, il faut étudier, dans un premier temps, le mécanisme et la vitesse de création des défauts dus aux reculs alpha et, dans un second temps, mesurer la vitesse de recuit de ces défauts.

Dans ce chapitre, après une description des différents mécanismes de création des défauts dans les céramiques nucléaires, nous présenterons les résultats expérimentaux que nous avons obtenu par MET *in situ* sur la création de défauts dans les apatites frittées de composition :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ .

# I. Les différents mécanismes de création de défauts dans les céramiques nucléaires

La création de désordre a déjà été très étudiée dans les différentes matrices potentielles de confinement. Pour chaque réseau hôte, elle dépend de l'énergie seuil de déplacement des atomes [Weber 1] ainsi que de l'efficacité du recuit intracascade qui est thermiquement activé [Weber 8]. Dans toutes les céramiques hôtes étudiées, l'amorphisation se produit de façon hétérogène [Meldrum 3, Wang 1]. Cependant, les processus ne sont pas clairement identifiés sauf dans le cas d'une apatite totalement silicatée et dans celui du zircon où deux modèles ont été développés pour expliquer le phénomène.

## A. Le modèle d'amorphisation directement dans la cascade

Dans le cas de l'apatite totalement silicatée de composition  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  chargée avec du  $^{244}\text{Cm}$  [Weber 1 et 3], l'amorphisation se produit directement dans la cascade (modèle d'impact direct) [Carter]. Le temps de dissipation de l'énergie sous forme de chaleur est plus rapide que le retour en position d'équilibre des atomes déplacés. Dans ce cas chaque recul alpha est en mesure de créer dans la partie vierge du cristal un petit volume amorphe localisé. Soit  $dy_{\text{création}}$ , l'augmentation de la fraction du désordre créé par un nombre d'événements alpha par centimètre cube,  $dD$ . S'il n'y a pas de recuit post-cascade, la vitesse de création de défauts s'écrit [Chaumont 1] :

$$dy_{\text{création}} = V_0(T)[1 - y]dD \quad (\text{IV-1})$$

où  $dy_{\text{création}}$ , le taux de création de défauts, est proportionnel à : (i)  $V_0(T)$  le volume amorphe moyen créé par chaque recul alpha dans une zone vierge de défauts, (ii)  $1-y$  la fraction cristalline de l'échantillon et (iii) l'incrément de dose  $dD$ .

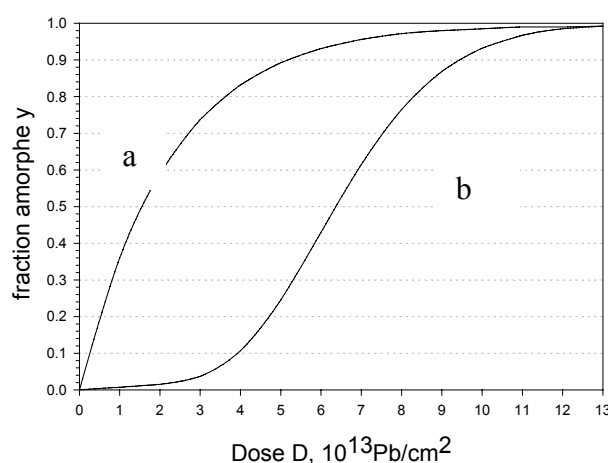
$dy_{\text{création}}$  est constant lorsque la dose cumulée de décroissance alpha par unité de volume,  $D$ , est faible, c'est à dire lorsqu'il y a très peu de recouvrements des traces des noyaux de recul et il diminue au fur et à mesure que le niveau de désordre de la matrice augmente.

La résolution de l'équation (IV-1) avec les conditions initiales,  $y = 0$  pour  $D = 0$ , permet de retrouver l'équation (IV-2) décrivant l'évolution de la fraction amorphe,  $y$ , de la matrice, en fonction de la dose  $D$  correspondant à la courbe a) reportée sur la figure IV-2 [Carter, Weber 9, Gibbons] :

$$y = 1 - \exp(-V_0(T)D) \quad (IV-2)$$

La valeur du volume  $V_0(T)$  dans cette équation prend en compte l'effet de recuit thermique intracascade.  $V_0(T)$  diminue avec la température  $T$  et pour des températures plus hautes qu'une température critique,  $T_c$ , caractéristique du matériau, l'amorphisation ne se produit plus ( $V_0(T) = 0$ ) [Wang 1]. La valeur  $V_0(T)$  peut être mesurée à partir de la pente à l'origine ( $\frac{dy}{dD_{(D=0)}} = V_0(T)$ ) de la courbe d'amorphisation. Puisque le produit  $V_0(T)D$  détermine le niveau de désordre, la dose critique d'amorphisation par ce processus, est inversement proportionnelle à  $V_0(T)$ . Pour ce processus, l'évolution thermique de  $V_0(T)$  peut donc être déterminée à partir des courbes donnant la variation de la dose critique d'amorphisation en fonction de la température. Elles sont reportées dans la littérature pour un grand nombre de céramiques nucléaires et en particulier pour des apatites [Ewing 3, Wang 2].

Le volume désordonné  $V_0(T)$  peut aussi être évalué expérimentalement à partir de la mesure du volume amorphe produit par chaque ion lors d'une irradiation d'ions plomb, si on suppose que ces volumes sont proportionnels au nombre d'atomes déplacés calculé avec le code de calcul SRIM 2000 [Ziegler].



**Figure IV-2 : Courbes d'amorphisation : (a) modèle d'impact direct ; (b) modèle de recouvrement de cascades**

## **B. Le modèle d'amorphisation par recouvrement de cascades**

Le modèle de recouvrement de cascades [Carter], reproduit bien la courbe d'amorphisation du zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) [Weber 3, 9 et 10]. Au cours de la dissipation de l'énergie de la cascade ou juste après, il y a un réarrangement des atomes et donc un recuit partiel des défauts. On obtient alors une zone désordonnée non amorphe et le désordre augmente lentement dans un premier temps. Ensuite, l'état amorphe étant atteint par le recouvrement d'au moins deux cascades, la probabilité de superposition devient de plus en plus grande lorsque la densité de ces zones augmente au cours de l'irradiation. La création de désordre s'accélère alors en suivant une courbe sigmoïde. Dans le cas du zircon, le recouvrement de trois traces de recul alpha est nécessaire pour créer un volume amorphe.

Dans le modèle par recouvrement de cascades, l'équation (IV-3) décrit l'évolution de la fraction amorphe,  $y$ , de la matrice, en fonction de la dose  $D$  correspondant à la courbe b) reportée sur la figure IV-2.

$$y = 1 - \sum_{k=0}^{m-1} (V_0^k(T) D^k / k!) \exp(-[V_1 + V_0](T) D) \quad (\text{IV-3})$$

où  $V_0(T)$  est le volume désordonné moyen produit par chaque recul  $\alpha$ ,  $V_1(T)$  petit devant  $V_0(T)$  correspond au nombre d'atomes restant déplacés après un recul alpha dans une zone cristalline vierge. Il représente l'augmentation du désordre définie par la faible pente à l'origine de la courbe d'amorphisation. La valeur  $m$  est le nombre d'impacts d'ion nécessaire pour obtenir l'état amorphe, et  $(m-1)$  est le nombre de recouvrements correspondants.

## **C. Les autres modèles**

Pour les autres céramiques, des situations plus compliquées peuvent être rencontrées. Par exemple l'amorphisation peut nécessiter la combinaison des différents processus [Weber 11]. Ainsi l'ion incident peut créer directement une petite zone amorphe entourée d'une zone désordonnée qui s'amorphisera par recouvrement de cascades [Webb, Weber 11].

Par ailleurs dans certains cas, un recuit thermique efficace des défauts rend l'amorphisation très dépendante du débit de dose comme l'illustre Weber et al [Weber 5 et 9] ou l'annexe B décrivant le travail que nous avons réalisé sur le  $\text{SrTiO}_3$  [Soulet 4 et 5].

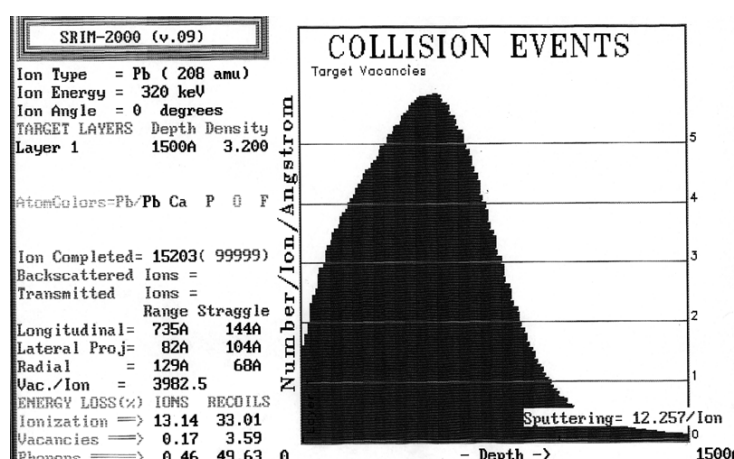


## II. Études expérimentales de la fluoroapatite

### A. Techniques expérimentales

#### 1. Procédure

Le mécanisme de création de défauts dus aux recul  $\alpha$  a été étudié en utilisant un microscope électronique à transmission (MET) de 120 keV, en ligne avec l'implanteur d'ions IRMA permettant des irradiations *in situ*. Les noyaux de recul  $\alpha$  de 100 keV sont simulés à température ambiante par des ions plomb de 320 keV. La distribution de la concentration des défauts en profondeur est calculée à l'aide du code de calcul SRIM (figure IV-3). L'énergie de 320 keV a été choisie pour augmenter l'épaisseur de la couche désordonnée et donc améliorer le rapport signal sur bruit au cours de la détermination expérimentale des courbes d'amorphisation de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ . La nature des défauts créés par les ions plomb à cette énergie est très probablement identique à celle des défauts dus aux reculs  $\alpha$  car la perte d'énergie des ions plomb de 320 keV dans la matière est très largement dominée par les chocs atomiques comme pour les reculs alpha. La densité de courant d'ions plomb est établie à  $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour éviter l'échauffement de l'échantillon [annexe E]. Ces irradiations ont été réalisées sur ces deux compositions d'apatite par pas successifs de  $10^{13} \text{ Pb}/\text{cm}^2$ . Grâce au MET en ligne, le niveau de désordre est mesuré *in situ* après chaque irradiation, en utilisant la technique de Diffraction Électronique à Aire Sélectionnée (SAED) [Traverse].



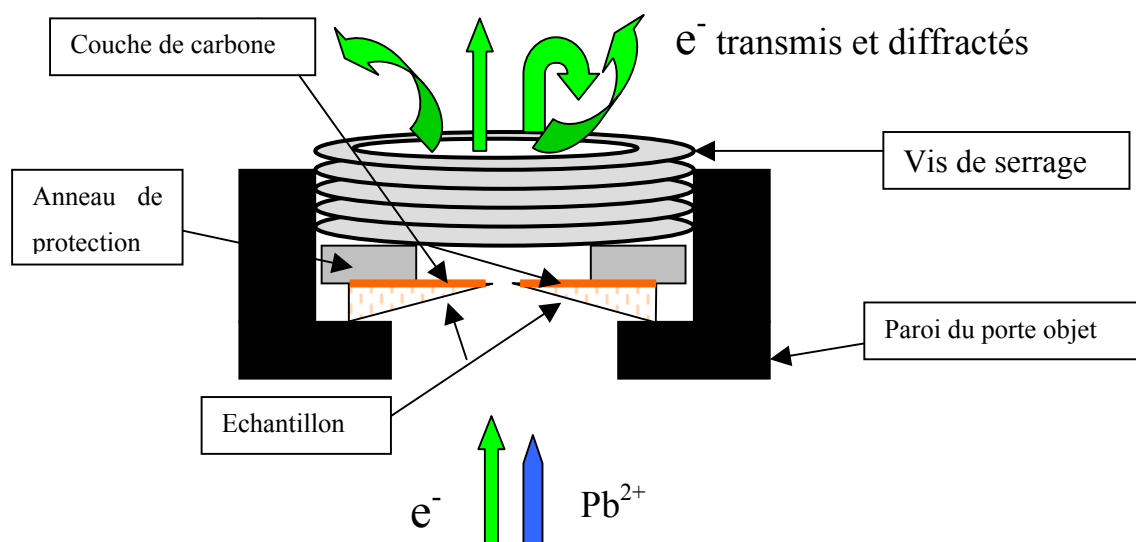
**Figure IV-3 :** Distribution en fonction de la profondeur des déplacements atomiques créés par des ions plomb de 320 keV calculé avec SRIM 2000 [Ziegler].

## **2. Préparation des échantillons MET**

Les échantillons MET sont préparés à partir de disques de 3 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur découpés dans des frittés de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (taille de grains de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ ) et de  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$  (taille de grains de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ). Ces disques sont amincis jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et sont soigneusement polis sur une face avec des suspensions de poudres diamantées de différentes tailles à l'aide de la technique décrite dans le chapitre II. L'autre face de l'échantillon est creusée en forme de cuvette à l'aide d'un Dimpler D500i, jusqu'à atteindre une épaisseur de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  au centre. Cet appareil creuse mécaniquement la cuvette tout en polissant soigneusement ses parois à l'aide de suspensions de poudre diamantées de taille décroissante (3 ; 1 ; 0,25  $\mu\text{m}$ ). L'échantillon est alors aminci jusqu'à perforation par usinage ionique à température ambiante en utilisant des ions argon de 4 keV. Chaque échantillon est recuit sous vide à 500°C pendant 2 heures pour éliminer les défauts résiduels de polissage et les minces couches amorphes produites sur chaque face par les ions argon. Finalement, une couche de carbone conductrice de 6 nm est évaporée sur la face plane pour assurer un bon écoulement des charges au cours des irradiations d'ions et des mesures du désordre par MET. Ce film de carbone est indispensable pour éviter que les zones minces ne se brisent ou que les trajectoires des électrons ne soient perturbées sous l'effet des charges déposées par le faisceau d'électrons.

## **3. Géométrie et environnement des échantillons**

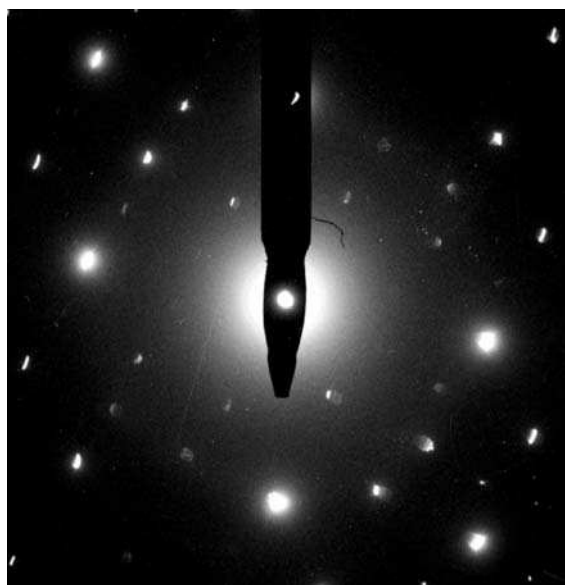
Par cette technique de préparation, nous obtenons un échantillon cylindrique de 3 mm de diamètre, percé en son centre et présentant des bords d'une centaine de microns d'épaisseur. Son épaisseur diminue progressivement vers le centre jusqu'aux zones utiles proches du trou. Ces dernières s'étalent sur une quelques dizaines de microns et doivent avoir une épaisseur inférieure à 200 nm pour être transparentes aux électrons d'analyse. La géométrie de ces échantillons MET réalisés par Dimpler est très intéressante car, d'une part, elle rend ces échantillons faciles à manipuler compte tenu de leur bord épais (100  $\mu\text{m}$ ), et d'autre part, le gradient d'épaisseur confère des propriétés de résistance mécanique aux zones minces durant les irradiations bien supérieures à celles d'échantillons préparés par d'autres techniques. Dans le porte objet du MET, l'échantillon est disposé avec la face plane au-dessus pour écouler correctement les charges grâce au contact entre le film de carbone et l'anneau de protection. L'irradiation d'ions s'effectue sur la face opposée à la couche de carbone pour éviter toute perturbation de cette dernière. (figure IV-4).



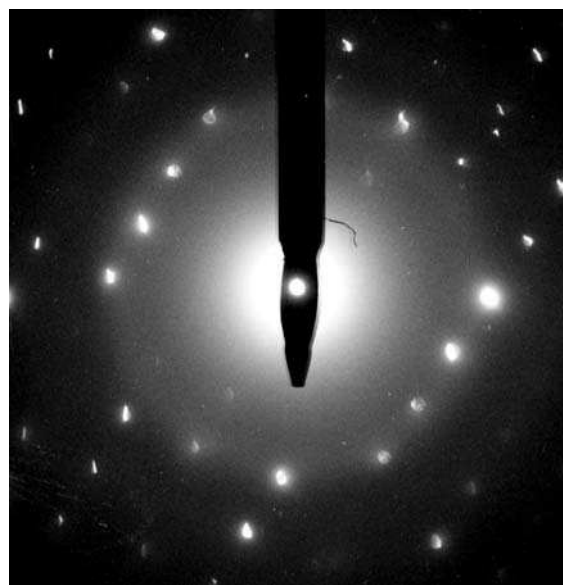
**Figure IV-4 :** Environnement de l'échantillon d'apatite dans le porte objet du MET.

#### 4. Principe de la mesure du désordre par la technique SAED

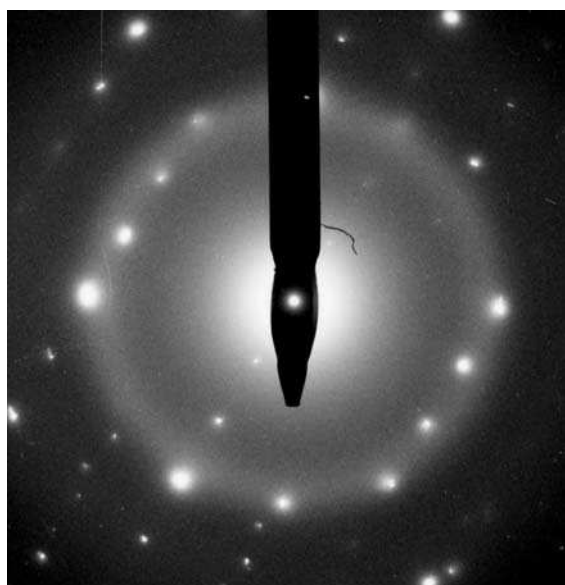
La diffraction électronique à aire sélectionnée (SAED) est utilisée pour mesurer le niveau de désordre dans l'échantillon après chaque dose d'irradiation. Pour un grandissement de 25000, le cliché de diffraction obtenu sur un grain d'échantillon non irradié présente les maxima d'intensité de diffraction des électrons sur les plans réticulaires de ce grain, accompagnés souvent de maxima, nettement moins intenses, correspondant aux grains voisins (figure IV-5a). Quand les échantillons sont partiellement endommagés par irradiation, un anneau diffus dû à la diffraction des électrons sur les zones amorphes se superpose au cliché (figure IV-5b). L'intensité de ce halo va augmenter avec l'irradiation, contrairement aux maxima de diffraction qui eux diminuent avec la dose d'ions incidents en accord avec la diminution de la fraction cristalline. L'évolution du désordre dans l'échantillon pourra être quantifiée après chaque dose d'irradiation en mesurant l'intensité de l'anneau diffus qui est directement proportionnelle à la fraction amorphe [Schack]. La figure IV-5c, présentent le cliché de diffraction d'un échantillon ayant subi une dose d'ions plomb suffisante pour provoquer l'amorphisation. Des maxima de diffraction restent visibles sur cette figure car le parcours des ions et donc l'épaisseur de la couche désordonnée sont inférieurs à l'épaisseur de la zone étudiée. L'orientation cristalline, identifiable par la position des tâches de diffraction sur le cliché, n'est pas tout à fait la même sur les 3 clichés de la figure IV-5 car les zones minces de l'échantillon se déforment sous irradiation.



**(a)**



**(b)**



**(c)**

**Figure IV-5 : Cliché de diffraction sur un même grain d'un échantillon de fluoroapatite.**

**a) Avant irradiation.**

**b) Après une dose de  $10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup>.**

**c) Après une dose de  $8 \times 10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup>.**

## **5. Conditions d'utilisation du MET pour obtenir des résultats SAED comparables**

Il est essentiel de remplir plusieurs conditions pour être en mesure de comparer les différents clichés de diffraction obtenue après chaque pas d'irradiation, et donc pouvoir déterminer l'évolution du désordre de l'échantillon sous irradiation.

### **(i) Dose identique d'électrons**

Pour pouvoir comparer les intensités d'anneau diffus, les photos (en mode diffraction du MET) doivent être réalisées avec la même dose d'électrons. L'intensité du faisceau d'électrons doit donc être toujours la même ainsi que la surface irradiée et le temps de pose. Étant donné que le courant d'électrons varie lentement avec le temps, l'intensité du faisceau d'électron doit être mesurée précisément avec une cage de Faraday avant chaque mesure SAED pour corriger l'intensité de l'anneau diffus mesurée en fonction de la dose d'électrons effectivement reçue.

### **(ii) Utilisation d'une faible dose d'électrons**

Dans la fluoroapatite et dans certaines autres céramiques, le faisceau d'électrons du MET a un effet de recuit des défauts [Meldrum 1 et 2]. Pour minimiser ce recuit, le faisceau d'électrons est interrompu pendant les irradiations d'ions et la dose d'électrons est maintenue aussi faible que possible. Par ailleurs, pour diminuer le nombre d'électrons nécessaire à la réalisation d'un cliché de diffraction, les plaques photos utilisées sont quatre fois plus sensibles que les plaques classiques. Des mesures de l'évolution de l'intensité d'un anneau diffus sous les électrons du MET, ont permis de déterminer les conditions de faisceau d'électrons produisant un effet de recuit négligeable tout en gardant un courant d'électrons assez intense pour retrouver les zones utilisées pour la mesure du désordre après chaque irradiation. Ces conditions correspondent à un faisceau d'électrons de 0,5 nA couvrant une surface de  $50 \mu\text{m}^2$ . Dans ces conditions, les électrons du MET recuisent moins de 1% du désordre présent dans le temps nécessaire à la prise d'un cliché (1 minute). Il est intéressant de noter que ce courant d'électrons est environ 20 fois plus faible que les courants utilisés habituellement en sciences des matériaux.

### (iii) Même aire sélectionnée et même orientation cristalline

Les parties les plus minces de l'échantillon sont détruites lors de la première irradiation soit à cause de la quantité de mouvement apportée par le faisceau d'ions, soit à cause des contraintes créées par la formation des premières zones amorphes. En conséquence, les zones analysées ont généralement une épaisseur supérieure au parcours des ions plomb de 320 keV. Une fraction de l'échantillon reste donc cristalline et une autre est partiellement ou complètement désordonnée suivant la dose reçue. Il est nécessaire de maintenir aussi constant que possible la fraction d'électrons diffractées par la phase cristalline afin de garder toujours le même bruit de fond produit par ces électrons [Soulet 1]. Ceci peut être obtenu, premièrement, en sélectionnant toujours la même aire sur l'échantillon au cours des expériences *in situ*, et deuxièmement en utilisant toujours la même orientation cristalline. De plus, l'orientation doit être choisie loin des plans de bas indices pour minimiser la fraction d'électrons diffractée par les plans cristallins de l'échantillon et obtenir un anneau diffus relativement intense [Schack]. Malgré ces précautions, il est nécessaire de réajuster l'orientation avant chaque mesure SAED car les zones transparentes aux électrons se déforment sous irradiation. Cet ajustement est accompli sur une zone proche de l'aire sélectionnée pour que leur déformation soit identique. Cela évite aussi une irradiation supplémentaire des zones de mesure et permet un meilleur réglage de l'orientation puisque le courant d'électrons utilisé peut être plus intense.

## 6. Mesure de l'intensité de l'anneau diffus

En respectant ces conditions, les clichés de diffraction obtenus après chaque irradiation sont enregistrés sur des plaques photographiques. Toutes les plaques correspondant à une même position de mesure sur l'échantillon doivent être développées simultanément pour éviter des perturbations dues à l'âge ou à la température du bain [Schack].

Elles sont alors numérisées pour mesurer l'intensité de l'anneau diffus selon le protocole suivant :

(i) Sur chaque cliché de diffraction, l'évolution du niveau de gris est mesurée le long de 4 directions radiales différentes passant par la tâche du faisceau transmis pour prendre en compte la non-homogénéité de l'intensité de l'anneau (figure IV-6a). Une homogénéisation en intensité de l'anneau diffus demanderait un temps relativement long de réglage, ce qui est

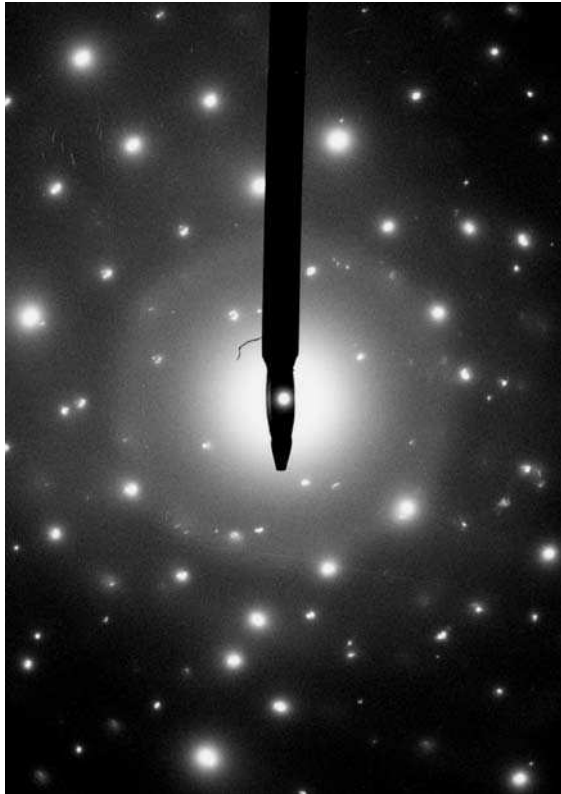
impossible compte tenu de l'effet de recuit des électrons. Les profils sont choisis le long de directions où il n'y a pas de tâche de diffraction des électrons sur le cristal.

(ii) Les plaques photographiques utilisées pour enregistrer les anneaux diffus présentent un effet de saturation. Pour tenir compte de cet effet, on peut considérer que l'intensité  $D_M$  mesurée sur le plan film peut se mettre sous la forme :  $D_M = 1 - e^{-aD}$ , où  $D$  est la densité d'énergie déposée par les électrons diffractés et  $a$  le coefficient de conversion entre l'intensité vraie et l'énergie déposée. Ainsi, l'intensité vraie,  $D_R$ , s'exprime en chaque point de la plaque photographique en fonction de l'intensité mesurée telle que :  $D_R = aD = -\ln(1 - D_M)$  (IV-4). La figure IV-6b présente les profils d'intensité avant et après cette correction.

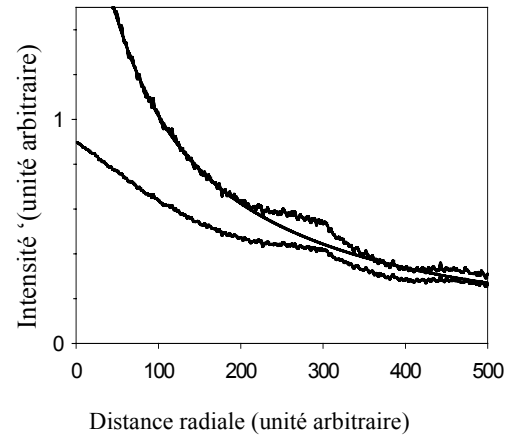
(iii) L'anneau diffus apparaît sur un fond produit par les électrons ayant subi des interactions inélastiques. Ce bruit de fond varie rapidement avec la distance radiale. Pour pouvoir le soustraire correctement il est nécessaire de considérer une zone relativement large de chaque côté de l'anneau diffus et de réaliser un ajustement par moindres carrés d'une fonction permettant de le déterminer (figure IV-6b). Un bon accord expérimental est obtenu avec la somme de 2 exponentielles et d'un terme constant. La soustraction du bruit de fond donne la distribution en intensité de l'anneau diffus (figure IV-6c).

(iv) Le profil d'intensité de l'anneau est alors ajusté avec une gaussienne pour déterminer son maximum (figure IV-6c). Afin de palier la non-homogénéité de l'intensité de l'anneau diffus, la valeur moyenne des intensités maximum enregistrées sur les 4 directions radiales est utilisée pour la détermination du niveau de désordre.

Les incertitudes introduites par la soustraction du bruit de fond, la mesure du courant d'électrons et l'orientation cristalline sont prises en compte dans les barres d'erreur associées à cette valeur moyenne. Seules les erreurs dues à l'épaisseur (position de l'aire sélectionnée) ne sont pas prises en considération. Cependant, la zone sélectionnée étant très petite ( $<1 \mu m$ ), une erreur sur la position de l'échantillon par rapport au diaphragme de sélection d'aire ne modifiera pas notablement la quantité d'électrons ayant subi des interactions inélastiques.



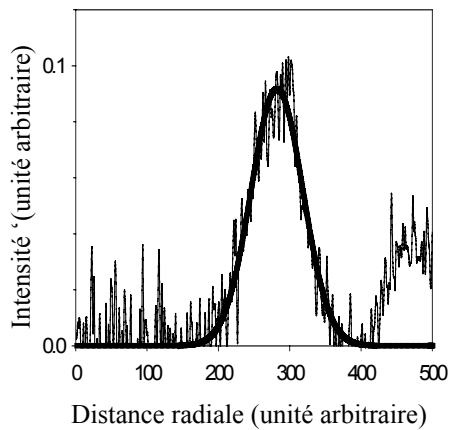
a)



b)

a) Cliché de diffraction d'un échantillon de fluoroapatite implanté avec  $3 \times 10^{13} \text{ Pb/cm}^2$  montrant l'anneau diffus dû à la diffraction des électrons sur les zones amorphes et les maxima de diffraction dus à la partie cristalline.

b) Profil typique d'intensité d'anneau diffus : (1) mesuré, (2) après la correction tenant compte de la non-linéarité des plaques photo, (3) ajustement du bruit de fond obtenu sur les deux côtés de l'anneau diffus en utilisant la somme de deux exponentielles et d'un terme constant.



c)

c) Distribution d'intensité de l'anneau diffus après soustraction du bruit de fond et avec ajustement d'une gaussienne pour déterminer précisément l'intensité maximum.

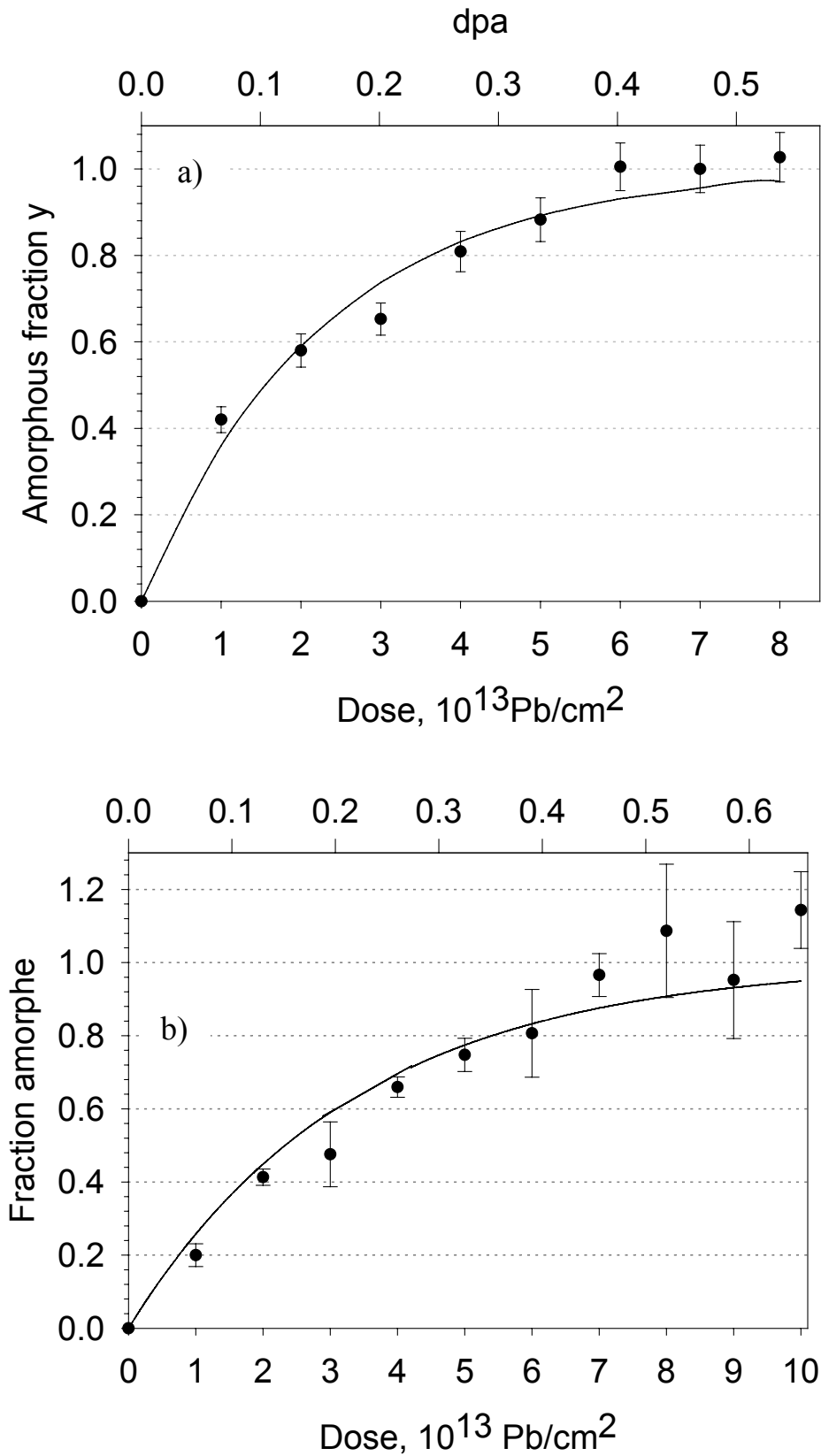
**Figure IV-6 : Mesure de l'intensité de l'anneau diffus**



## **B. Résultats**

Dans le cas d'une création homogène de défauts dans toute l'épaisseur de l'échantillon, l'amorphisation doit se produire simultanément en tout point et l'intensité correspondante de l'anneau diffus est dans ce cas bien définie. Pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ , la situation réelle est rendue plus complexe par l'inhomogénéité de la création de défauts par les ions plomb en fonction de la profondeur (figure IV-3). Ainsi, les intensités d'anneaux diffus obtenues sur les clichés de diffraction réalisés après chaque irradiation de  $10^{13} \text{ Pb/cm}^2$  correspondent à une moyenne du désordre sur des zones ayant des concentrations de défauts différentes. L'amorphisation totale est atteinte en premier à la profondeur correspondant au maximum de la distribution des défauts. Par la suite, l'épaisseur de la zone amorphe ainsi formée, continue à augmenter lentement en fonction de la dose puisque les zones correspondant aux flans de la distribution des défauts atteignent successivement la dose d'amorphisation. Cette dernière doit être fixée de façon un peu arbitraire pour dépouiller les résultats. Cependant malgré cette hypothèse les points expérimentaux suivent assez bien l'équation du modèle d'amorphisation directe. On suppose que l'amorphisation est atteinte lorsque l'intensité de l'anneau diffus commence à saturer avec la dose d'ions (figure IV-7). Ce niveau amorphe et donc la dose critique d'amorphisation correspondante, n'est pas facile à déterminer car il n'y a jamais disparition des maxima de diffraction étant donné que les zones de l'échantillon les plus minces se brisent à la première irradiation. A notre faible grossissement nécessaire pour limiter l'effet de recuit par les électrons, l'épaisseur des zones étudiées est toujours supérieure à celle de la couche amorphe ainsi créée.

La dose critique d'amorphisation par les ions plomb de 320 keV utilisés n'est donc pas déterminée très précisément contrairement à d'autres études de MET *in situ* réalisée avec des ions krypton de 1,5 MeV créant un profil de défauts relativement homogène dans les échantillons [Ewing 3]. Cependant, cette utilisation d'ions de masse trois fois plus légère que celle d'un recul alpha et avec une énergie 15 fois plus grande ne simule pas très fidèlement l'effet des reculs alpha.



**Figure IV-7 :** Courbe de l'amorphisation avec des ions plomb de 320 keV. La courbe solide est obtenue en utilisant l'équation IV-5 ; a) Cas de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  : le niveau amorphe est fixé en faisant la moyenne des intensités d'anneau obtenu après 6, 7 et  $8 \times 10^{13} \text{Pb/cm}^2$  ; b) Cas de  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$  : le niveau amorphe est fixé en faisant la moyenne des intensités d'anneau obtenu après 7, 8 et  $9 \times 10^{13} \text{Pb/cm}^2$ .

## C. DISCUSSION

Pour les deux compositions d'apatites étudiées, les points expérimentaux suivent bien l'équation (IV-5) suivante [Webb] :

$$y = 1 - \exp(-\sigma_a \Phi) \quad (\text{IV-5})$$

où  $y$  est la fraction de désordre quand il n'y a pas de recuit thermique post-cascade des défauts,  $\sigma_a$  est la section efficace d'amorphisation et  $\Phi$  est la dose d'ions par centimètre carré. Cet accord montre que l'amorphisation de ces deux compositions d'apatite est contrôlée par le modèle d'impact direct [Soulet 2 et 3]. Ce mécanisme ayant déjà été appliqué à  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [Weber 1 et 3], l'amorphisation de toutes les compositions entrant dans la solution solide existant entre le pôle phosphate ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) et le pôle silicate ( $\text{Ca}_4(\text{RE})_{6-x}\text{An}_x(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ ) semble être régie par le même modèle, avec une vitesse dépendant uniquement du volume amorphe  $V$  créé par chaque recul  $\alpha$  ou par chaque ion incident. Ce volume dépend de la composition chimique et de la température. Il peut être déterminé à partir des valeurs de section efficace d'amorphisation,  $\sigma_a$ , trouvées égales à  $(4,5 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  et  $(3,0 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$  respectivement (figure IV-7) en multipliant les  $\sigma_a$  par l'épaisseur moyenne amorphisée par les ions plomb qui est égale à 73 nm (figure IV-3). Ce passage d'une surface à un volume permet d'utiliser les résultats expérimentaux dans le calcul de simulation du comportement des matrices de conditionnement (Chapitre VI). Les volumes moyens  $V$  sont de  $(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-19} \text{ cm}^3$  pour la fluoroapatite phosphocalcique et de  $(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-19} \text{ cm}^3$  pour la fluoroapatite à un silicate. En conséquence, à température ambiante, la dose critique d'amorphisation de la fluoroapatite à un silicate est plus grande que pour la fluoroapatite uniquement composée de groupements phosphate. L'augmentation de cette dose avec la quantité de groupements  $\text{SiO}_4$  dans la maille apatitique est en accord avec le résultat de l'étude comparative de la dose critique d'amorphisation de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et de  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  sous irradiation d'ions krypton de 1,5 MeV à des températures proche de l'ambiante [Ewing 3, Wang 1].

A partir du code de calcul SRIM, utilisé avec une énergie de déplacement de 20 eV identique pour tous les atomes de la cible, la dose d'amorphisation par les ions plomb déduite de la figure IV-7 peut être exprimée en nombre de déplacements par atome (dpa). Les valeurs de 0,45 et de 0,65 dpa sont obtenues respectivement pour la fluoroapatite totalement phosphocalcique et la fluoroapatite à un silicate. La valeur obtenue sur  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  est en accord avec la valeur de 0,5 dpa déterminée à partir des travaux de Ouchani et al réalisés par RBS-C sur un monocristal de fluoroapatite phosphocalcique [Ouchani 1]. Il est très intéressant de comparer ces résultats expérimentaux avec le nombre de dpa théorique qu'il suffirait pour amorphiser la fluoroapatite s'il n'y avait pas de recouvrements des cascades induites par les ions plomb (0,1 dpa). En revanche, les deux valeurs obtenues pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  sont plus grandes que la valeur de 0,3 dpa, calculée, avec la même énergie seuil de déplacement, pour ce même matériau sous irradiation avec des ions krypton de 1,5 MeV [Ewing 3, Wang 1]. Cette différence est probablement due au pouvoir d'arrêt électronique des ions krypton. En effet, leur pouvoir d'arrêt dans la fluoroapatite est 1,44 keV/nm, valeur identique au pouvoir d'arrêt électronique des ions bore de 5 MeV qui, en dépit d'un pouvoir d'arrêt nucléaire négligeable, amorphisent totalement la fluoroapatite phosphocalcique pour une dose de  $10^{15}$  B/cm<sup>2</sup> [Ouchani 1 et 3]. Comme 0,3 dpa sont occasionnés par  $3 \times 10^{14}$  ions krypton par centimètre carré, le pouvoir d'arrêt électronique peut réduire la dose d'amorphisation d'un facteur voisin de 1,5 en participant à la création des défauts.

## **Chapitre V**

### **ÉTUDES PAR FAISCEAUX D'IONS DU RECUIT PAR ALPHA EN FONCTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES APATITES.**

La mesure systématique de la création de défauts et en particulier de dose critique d'amorphisation des céramiques envisagées pour le conditionnement des actinides [Weber 1] est une information utile mais qui ne permet pas de prédire l'évolution du désordre au cours du stockage ou de l'entreposage. En effet, dans la gamme de température de la matrice, cette dose (qui peut varier au plus d'un facteur 2 entre les différents matériaux) représente moins de 5% du nombre total de déplacements par atome que subira le matériau pendant tout le temps nécessaire au confinement. L'amorphisation sera donc atteinte très rapidement au cours du stockage sauf s'il existe un processus de recuit efficace des défauts.

Pour prédire l'endommagement d'une céramique contenant des actinides nous nous sommes donc intéressé à la création des défauts, en déterminant le mécanisme d'amorphisation des apatites et leur vitesse d'endommagement (chapitre IV), tout en étudiant les processus de recuit des défauts créés par les noyaux de recul (ce chapitre). L'utilisation des informations relatives à la création mais aussi à la guérison des défauts constitue l'originalité de ce travail.

## **I. Etude du recuit des défauts. Revue de la littérature**

Bien qu'il soit essentiel de connaître le mécanisme et la vitesse de recuit des défauts pouvant intervenir pendant le stockage ou l'entreposage des actinides, seules quelques études ont été publiées dans la littérature.

Elles concernent essentiellement :

- (i) La mesure de la durée de vie thermique des défauts dans quelques analogues naturels
- (ii) Le recuit des traces de fission
- (iii) Le recuit des défauts isolés créés par faisceau d'ions.

### **1. Utilisation des analogues naturels**

Grâce à l'étude des analogues naturels, il a été possible de déterminer des durées de vie de défauts isolés, à une température proche de l'ambiante, pour le zircon, le pyrochlore et la zirconolite [Lumpkin]. Ces durées de vie sont de l'ordre de la centaine de millions d'années ou plus. On ne peut donc pas espérer, pour ces matériaux, un recuit thermique efficace des défauts au cours du stockage ou de l'entreposage. Ceci est en accord avec le fait que ces trois minéraux sont souvent trouvés métamictes dans la nature. Pour d'autres analogues naturels trouvés cristallins, on ne peut déterminer qu'une limite inférieure de la vitesse de recuit des défauts à

partir du débit de dose maximum subi par le minéral au cours de son existence. Cette vitesse est difficilement utilisable car comme nous l'avons déjà mentionné, les débits de dose pendant le stockage ou l'entreposage seront supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux doses subies par les minéraux naturels. En conséquence, aucune prévision sur la cristallinité de ces matrices potentielles au cours du stockage ne peut être proposée.

## **2. Utilisation des traces de fission**

Le recuit des traces de fission a été étudié dans les minéraux naturels, dans des matériaux irradiés avec des neutrons pour provoquer la fission de l'uranium et dans des matériaux irradiés avec des ions lourds à haute énergie [Carpéna 9]. Il est difficile de transposer les différents résultats obtenus dans les divers matériaux à la situation réelle des reculs alpha dans les matrices, car souvent la nature du dommage dans la trace n'est pas assez bien définie. De plus, quand une droite d'Arrhénius a pu être tracée à partir de tels résultats expérimentaux, les températures de mesure sont trop hautes pour permettre une extrapolation précise du comportement aux températures nettement plus basses attendues dans les matrices.

## **3. Utilisation des faisceaux d'ions**

Ouchani et al ont montré dans des échantillons monocristallins de fluoroapatite phosphocalcique que les défauts isolés créés par des irradiations d'ions plomb simulant les noyaux de recul issus de la décroissance alpha, se recuisent sous l'action du faisceau d'hélium utilisé pour l'analyse du désordre par RBS-C [Ouchani 1]. Cette situation se retrouvera dans une matrice où le désordre créé par les noyaux de recul subi un flux de particules alpha de même nature que le faisceau d'hélium. La fluoroapatite phosphocalcique présente donc une remarquable faculté d'auto-guérison des défauts par les particules alpha. En revanche, le recuit thermique dans la fluoroapatite est de plusieurs ordres de grandeurs inférieur au recuit par alpha [Ouchani 3]. On peut donc penser que seul le recuit par alpha sera en mesure de limiter le désordre dans les matrices apatitiques potentielles chargées avec des actinides. Par ailleurs, comme la stabilité des apatites vis à vis de l'irradiation est très dépendante de leur composition chimique [Carpéna 5], la vitesse de recuit par alpha doit aussi varier suivant la formulation chimique étudiée.

Cette étude de la durée de vie de défauts isolés créés par faisceau d'ions est à la base du travail décrit ci-après.

## II. Etude du recuit par alpha en fonction de la composition chimique des apatites.

Le recuit par alpha a été mesuré sur différents matériaux à structure apatitique afin de déterminer la composition chimique présentant les meilleures garanties de stabilité pour l'immobilisation des actinides. Les échantillons à notre disposition étant uniquement polycristallins, une technique expérimentale particulière, reposant sur le MET couplé avec l'implanteur d'ions IRMA, a été spécialement mise au point pour les trois études suivantes :

(i) *Mesure de l'efficacité du recuit par alpha dans la fluoroapatite phosphocalcique* ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) *par MET in situ*. Des résultats antérieurs obtenus par RBS-C sont utilisés pour valider cette nouvelle technique de mesure.

(ii) *Mesure de l'efficacité de recuit par alpha dans des échantillons d'hydroxyapatite* ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Des études précédentes ayant montré que le recuit thermique des défauts dépend de la nature de l'anion dans les tunnels de la structure apatitique [Carpéna 5], il était nécessaire d'en connaître l'effet sur le recuit par alpha.

(iii) *Mesure de l'efficacité de recuit par alpha dans deux compositions d'apatites phospho-silicatées : la fluoroapatite à un silicate* ( $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ ) *et la fluoroapatite à trois silicates* ( $\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$ ). Comme l'étude des analogues naturels a montré que la résistance à l'irradiation des apatites naturelles semble dépendre du rapport ( $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$ ) présent dans la structure [Carpéna 1], l'influence de ce rapport sur le phénomène de recuit par alpha a été étudiée.

### A. Techniques expérimentales

La préparation des échantillons TEM et la mesure du désordre dans l'échantillon durant toute l'expérience de microscopie *in situ*, suit la procédure détaillée dans le chapitre IV pour l'étude de la création de défauts. Cependant, le protocole expérimental est légèrement modifié puisqu'il nécessite deux faisceaux d'ions irradiants : des ions plomb et des ions hélium simulant respectivement les noyaux de recul alpha et les particules alpha.



Pour simuler les reculs alpha, l'irradiation avec des ions plomb de 320 keV est maintenue. En ce qui concerne les particules alpha, compte tenu des possibilités d'irradiation de l'implanteur IRMA, les ions hélium irradiant ont une énergie initiale de 160 keV. Le courant d'ions hélium est fixé à  $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour limiter l'échauffement de l'échantillon par le faisceau à approximativement  $15^\circ\text{C}$ .

L'efficacité de recuit par alpha est déterminée grâce à des cycles d'irradiations alternées *in situ* d'ions plomb et d'ions hélium (cycles (Pb, He)). Cette succession d'irradiation augmentant et diminuant alternativement le désordre, reproduit au mieux les conditions du stockage ou de l'entreposage. En effet, grâce aux étapes de recuit intermédiaire, la dose d'ions plomb cumulée dans l'échantillon peut être plusieurs fois supérieure à la dose critique d'amorphisation de la céramique. De plus, cette procédure permet de vérifier que l'efficacité du recuit par alpha ne varie pas en fonction des doses ce qui montre qu'il n'y a pas accumulation d'un type particulier de défaut plus difficile à recuire. La séquence d'irradiation utilisée est schématisée sur la figure V-1. Elle met en œuvre les différentes étapes suivantes :

(i) Une première irradiation avec  $3 \times 10^{13} \text{Pb}/\text{cm}^2$  crée une fraction de désordre  $y_{Pb1}$  assez importante pour être facilement mesurée tout en ayant encore un comportement de volumes désordonnés isolés comparable à celui des défauts étendus créés par chaque recul alpha.

(ii) Après cette première dose d'ions plomb, une irradiation d'ions hélium est réalisée avec une dose  $\phi$  ( $\text{He}/\text{cm}^2$ ) ajustée pour recuire environ 50% des défauts existants afin de mesurer par SAED l'efficacité de recuit par alpha dans les meilleures conditions. La nouvelle fraction de désordre,  $y_{He1}$ , obtenue après cette irradiation est déterminée grâce à l'équation (V-1). Cette dernière est la solution de l'équation différentielle (I-2) donnant l'évolution de la fraction de désordre recuite  $dy$  en fonction de l'incrément de dose  $d\phi$  avec  $y = y_{Pb1}$  à  $\phi = 0$ .

$$y_{He1} = y_{Pb1} \exp(-c(T)(dE/dx)_{moyen} \phi) \quad (\text{V-1})$$

Dans la fluoroapatite phosphocalcique un niveau de désordre  $y_{He_1} \approx y_{Pb_1} / 2$  peut être prévu après une irradiation de  $3,2 \times 10^{15}$  He/cm<sup>2</sup> compte tenu de : (1) la perte d'énergie moyenne  $((dE/dx)_{moyen} = 270$  eV/nm) des ions hélium de 160 keV calculée avec le code de calcul SRIM, (2) du volume de défauts recuit par unité d'énergie déposée  $c(35^\circ\text{C}) = 8,7 \times 10^{-26}$  cm<sup>3</sup>/eV, mesuré au cours des études par RBS-C [Ouchani 1].

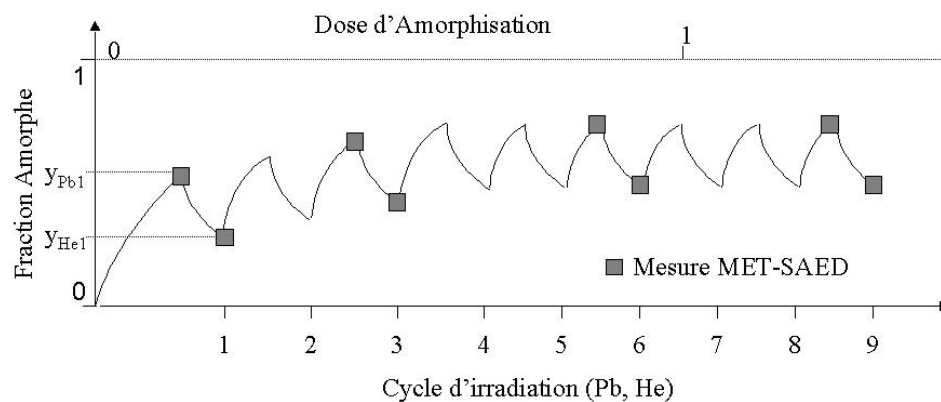
(iii) Une nouvelle irradiation d'ions plomb avec une fluence moitié de  $1,5 \times 10^{13}$  Pb/cm<sup>2</sup> est alors réalisée. Le modèle d'impact direct s'appliquant dans cette gamme de composition d'apatites [Soulet 2], le nouveau niveau de désordre,  $y_{Pb_2}$ , peut être prédit proche de  $y_{Pb_1}$  (équation IV-2).

(iv) Plusieurs cycles d'irradiations *i* de ce type sont réalisés pour atteindre une dose cumulée d'ions plomb supérieure à la dose d'amorphisation. Après 2 à 3 cycles, les deux niveaux de désordre  $y_{Pb}$  et  $y_{He}$  deviennent constants s'il n'y a pas accumulation de défauts (figure V-1). Le niveau de désordre  $y$  n'est pas mesuré à chaque cycle afin d'accumuler un nombre de cycles suffisant pendant la durée de l'expérience *in situ* (figure V-1).

Pour chaque cycle *i* le rapport  $(y_{He_i} / y_{Pb_i})$  est directement égal au rapport des intensités des anneaux diffus  $(I_{He_i} / I_{Pb_i})$  mesurées par SAED puisque l'intensité maximum de l'anneau diffus (après la soustraction du bruit de fond) est proportionnelle à la fraction amorphe. Nous rappelons que les clichés SAED obtenus après chaque irradiation sont directement comparables lorsque les précautions expérimentales décrites dans le chapitre IV sont respectées. Sous ces conditions, ces mesure expérimentales et l'utilisation de l'équation (V-2) permettent de déterminer à chaque cycle le volume recuit pour chaque eV déposé dans la zone amorphe à une température voisine de 35°C :

$$c(T) = -\ln(y_{He_i} / y_{Pb_i}) / ((dE/dx)\phi) \quad (\text{V-2})$$

Pour chaque matériau étudié, la comparaison des différents volumes  $c(T)$  permet de déterminer l'influence de la composition chimique des apatites sur l'efficacité du processus de recuit par alpha.

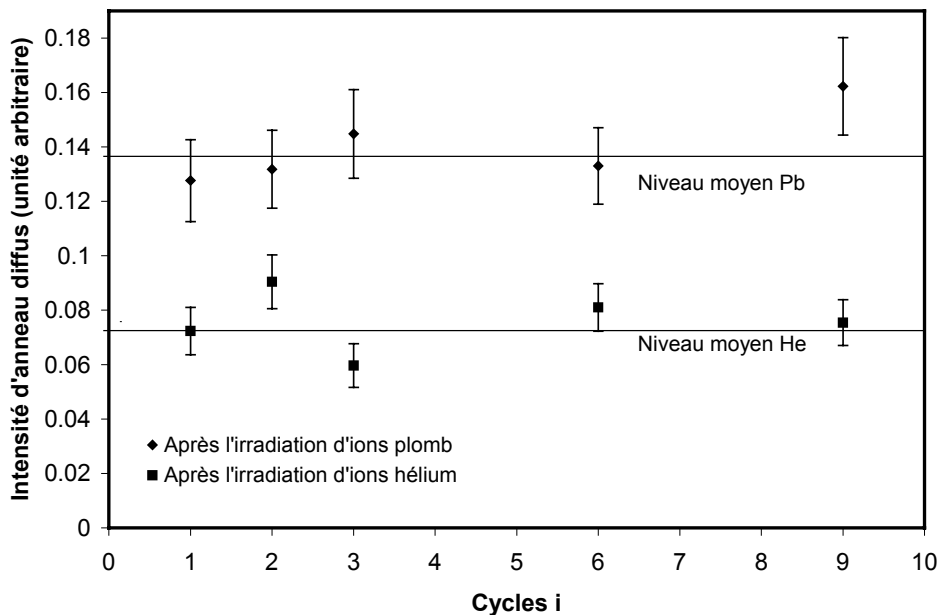


**Figure V-1** : Schéma des séquences d'irradiations d'ions plomb et d'ions hélium donnant la fraction amorphe en fonction de la dose d'amorphisation cumulée par les ions plomb.

## B. Résultats

### 1. Validation de la technique de MET in situ pour déterminer l'efficacité du recuit par alpha

Neuf cycles d'irradiation d'ions (Pb, He) ont été réalisés sur un échantillon de fluoroapatite phosphocalcique selon la procédure décrite ci-dessus. Cette succession de cycles correspond à une dose cumulée d'ions plomb de  $1,5 \times 10^{14} \text{Pb/cm}^2$  qui représente un peu plus de deux fois la dose critique d'amorphisation de la matrice [Soulet 2]. Les mesures d'intensité d'anneau diffus ont été effectuées sur des zones différentes appelées A, B, C et D. Les résultats obtenus sur la zone A ont été reportés sur la figure V-2 en fonction du nombre de cycles d'irradiation.



**Figure V-2 :** Evolution expérimentale de l'intensité de l'anneau diffus après les irradiations d'ions plomb et d'ions hélium en fonction du nombre de cycles i pour un échantillon MET de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

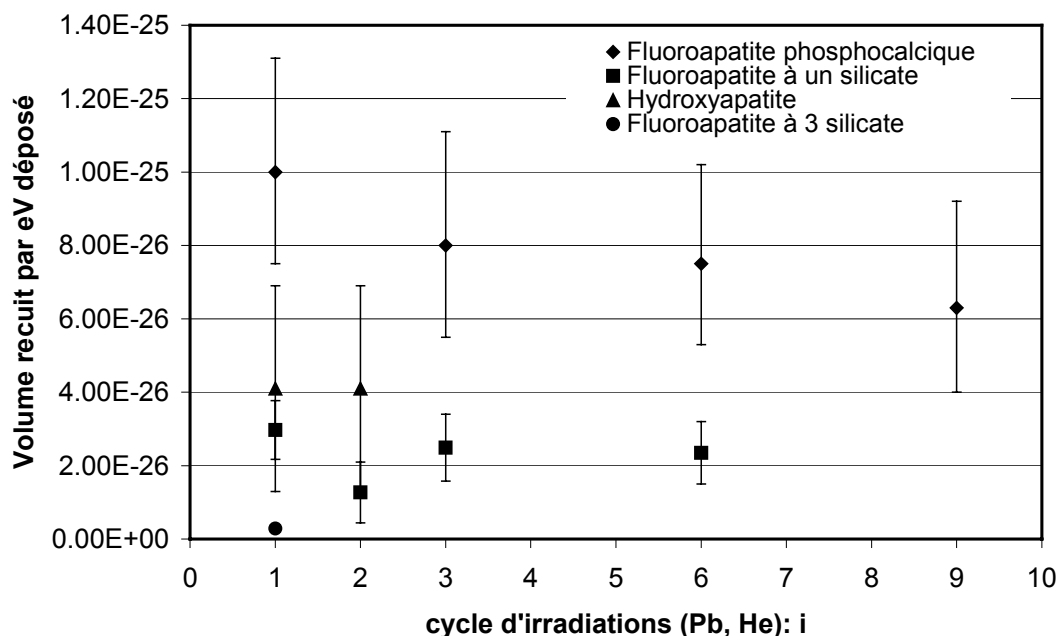
Les rapports ( $I_{He_i}/I_{Pb_i}$ ) mesurées dans les 4 zones sont relativement dispersés à cause des nombreuses difficultés expérimentales liées à cette technique particulière (tableau V-1). Toutefois, l'utilisation à chaque cycle de la moyenne des rapports ( $I_{He_i}/I_{Pb_i}$ ) obtenus sur les différentes zones étudiées permet une assez bonne détermination des valeurs de  $c(T)$ . L'évolution de  $c(T)$  en fonction des cycles est donnée dans le tableau V-1 et reportée sur la figure V-3. Compte tenu des barres d'erreurs relativement importantes, le volume recuit peut être supposé constant en fonction des cycles d'irradiations. Une valeur moyenne peut être déterminée à 35°C :  $c(35^\circ\text{C}) = (8,2 \pm 0.7) \times 10^{-26} \text{ cm}^3/\text{eV}$ . Ce résultat est en accord avec le résultat précédent obtenu par RBS-C sur la fluoroapatite phosphocalcique :  $c(35^\circ\text{C}) = 8,7 \times 10^{-26} \text{ cm}^3/\text{eV}$ , [Ouchani 1]. Ainsi, en dépit des nombreuses difficultés expérimentales décrites dans le chapitre IV, cet accord montre que la technique MET-SAED peut être utilisée valablement pour mesurer l'évolution du désordre sous irradiation.

Zones	Cycle 1	Cycle 3	Cycle 6	Cycle 9
A	0.57±0.13	0.41±0.10	0.61±0.13	0.46±0.10
B	0.29±0.07	0.69±0.17	0.59±0.13	0.73±0.16
C	-	0.55±0.12	0.53±0.11	0.61±0.13
D	0.37±0.09	0.29±0.08	0.32±0.08	0.48±0.11
Rapport moyen	0.41±0.10	0.49±0.12	0.51±0.11	0.57±0.13
$\frac{c(T)}{(\times 10^{26} \text{ cm}^3/\text{eV})}$	10.3	8.3	7.8	6.5

**Table V-1 : Rapport des intensités ( $I_{He_i}/I_{Pb_i}$ ) mesurées pour les différentes zones étudiées (A, B, C, et D), rapport moyen pour chaque cycle d'irradiation, et volume recuit par eV déposé correspondant déduit de l'équation V-2 pour un échantillon de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .**

## 2. Influence de l'anion sur le recuit par alpha

Afin de voir l'influence de l'anion des tunnels sur le recuit par alpha, l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  obtenue par la voie de synthèse des ciments apatitiques [Donazzon], a été étudiée en utilisant les mêmes doses d'ions que précédemment. Seulement deux cycles d'irradiations d'ions (Pb, He) ont pu être réalisés car l'échantillon d'hydroxyapatite présentant une densité réelle très inférieure à la densité théorique ( $d_{\text{exp}} = 2,14$  contre  $d_{\text{th}} = 3,17 \text{ g/cm}^3$ ), a cassé au cours de la troisième irradiation d'ions plomb. Toutefois, les résultats obtenus montrent que le recuit par alpha dans l'hydroxyapatite est environ 2 fois moins efficace que dans la fluoroapatite (Figure V-3).



**Figure V-3 :** Evolution du volume recuit par eV,  $c(T)$ , en fonction des cycles d'irradiation d'ions (Pb, He) pour les différentes compositions d'apatites étudiées.

### 3. Influence du rapport $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$ sur le recuit par alpha

Afin de voir l'influence sur le recuit par alpha du rapport  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  dans la structure apatitique, la fluoroapatite à un silicate ( $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ ) et la fluoroapatite à trois silicates ( $\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$ ) ont été étudiées.

Pour la fluoroapatite à un silicate, une première expérience avec une dose de  $3,2 \times 10^{15} \text{ He/cm}^2$  conduit à un recuit de moins de 20% des défauts existants. Une nouvelle expérience d'irradiation *in situ* réalisée avec des doses de  $10^{16} \text{ He/cm}^2$  pour recuire environ 50% des défauts a permis une détermination plus précise de l'efficacité du recuit par alpha. L'évolution de  $c(T)$  en fonction du nombre de cycles est reportée sur la figure V-3. Cette expérience a montré que le recuit par alpha dans  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$  est environ 3,6 fois moins efficace que dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Pour la fluoroapatite à 3 silicates, la dose d'ion hélium nécessaire pour recuire 50% des défauts est de l'ordre de  $9 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ . Cette dose est tellement grande qu'il n'est pas possible d'accomplir plusieurs cycles (Pb, He) en un temps raisonnable d'irradiation. Néanmoins, il nous a été possible d'estimer que le recuit par alpha est environ 28 fois moins efficace pour  $\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$  comparé à la fluoroapatite phosphocalcique.

### C. Discussion

La figure V-3 montre que pour la fluoroapatite phosphocalcique le volume recuit par eV semble décroître avec l'augmentation du nombre de cycles. Ceci pourrait traduire un éventuel changement de nature des défauts sous irradiation. Cependant, compte tenu des barres d'erreur relativement importantes, ce changement de nature ne peut être affirmé d'autant plus que cet effet n'apparaît pas nettement pour la fluoroapatite à un silicate et l'hydroxyapatite. Ceci pourrait être confirmé en réalisant beaucoup plus de cycles sur ces trois compositions apatitiques.

En ce qui concerne la variation de l'efficacité de recuit par alpha en fonction de la composition des apatites, les différents volumes recuits par eV obtenus sont consignés dans le

tableau V-2 et reportés en fonction du nombre de groupement silicate  $x$  (figure V-4). Les points expérimentaux suivent la loi exponentielle simple suivante :

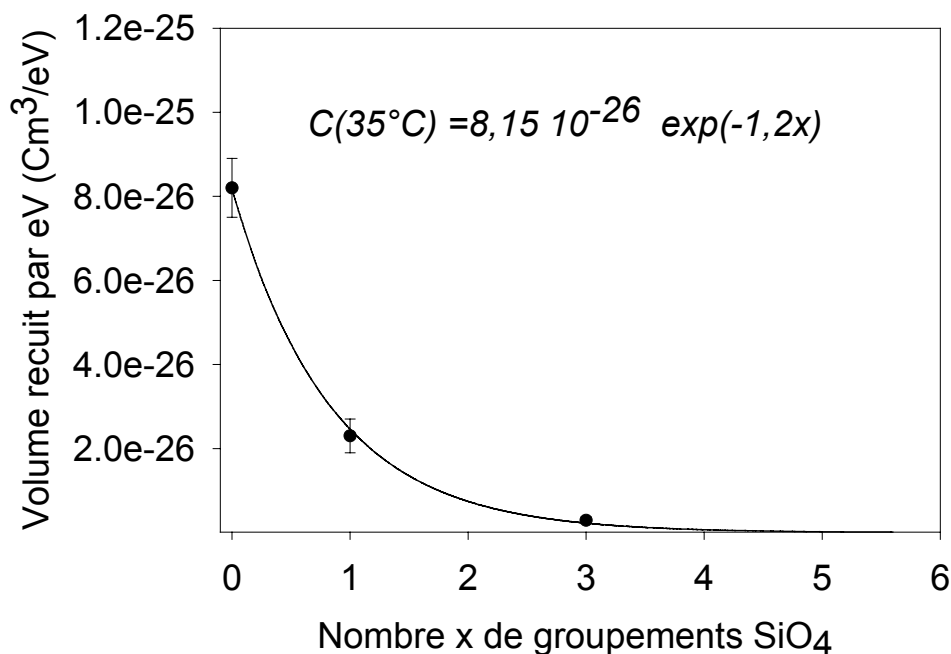
$$C(x) = C(0)\exp(-1.2x) \quad \text{avec } C(0) = 8,15 \times 10^{-26} \text{ eV/cm}^3 \quad (\text{V-3})$$

Si on admet cette loi de variation, l'équation (V-3) permet de déterminer l'efficacité du recuit par alpha dans la solution solide d'apatite phospho-silicatée suivante :  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$  pour  $0 \leq x \leq 3$ . La variation exponentielle montre que l'efficacité de recuit par alpha décroît très rapidement quand la fraction de silicate augmente dans la structure apatitique. Ce résultat est en accord avec l'étude des analogues naturels du môle In Ouzzal décrite dans le chapitre I. En effet, le recuit par alpha et le recuit thermique dont l'effet ne peut plus être négligé à très faible débit de dose et sur des périodes de temps géologiques (chapitre VI), peuvent expliquer que certains minéraux apatitiques avec une faible quantité de silicate soient encore cristallins alors que pour des doses d'événements alpha identiques les minéraux fortement silicatés sont métamictes [Carpéna 1 et 5]. Pour ces derniers, aucun recuit thermique ou par alpha efficace n'a opéré pour maintenir le matériau cristallin. Ce résultat est également en accord avec des travaux précédents sur  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  chargé avec  $^{244}\text{Cm}$  [Weber 1 et 3], qui devient amorphe pour des doses inférieures à  $10^{19}$  décroissances  $\alpha/\text{g}$ , ce qui exclu tout processus efficace de recuit par alpha.

Echantillons MET	$c(T) (\times 10^{26} \text{ cm}^3/\text{eV})$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$8,2 \pm 0.7$
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$	$2,3 \pm 0.4$
$\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$	$0,29 \pm 0.08$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$4,1 \pm 1.3$

**Table V-2 :. Volumes récupérés par eV,  $c(T)$ , obtenus à 25°C à partir de la première irradiation d'ions hélium dans les différentes compositions d'apatites étudiées.**





**Figure V-4 :** Evolution des différents volumes recuits par eV,  $c(35^{\circ}\text{C})$ , mesurés en fonction du nombre  $x$  de groupements silicates dans la structure fluoroapatite. La courbe est obtenue en utilisant l'équation V-3.

Ainsi, dans les matériaux à structure apatitique, la nature de l'anion présent dans les tunnels et le rapport du nombre de groupements phosphate au nombre de groupements silicate sont des paramètres déterminants sur l'efficacité du processus de recuit par alpha. Cependant, la structure apatitique semble jouer un rôle important dans ce phénomène. En effet, l'orthophosphate  $\text{LuPO}_4$  de structure zircon chargé avec  $^{244}\text{Cm}$  [Liu] et le NZP ( $\text{NaPu}_2(\text{PO}_4)_3$ ) de structure rhomboédrique chargé avec  $^{238}\text{Pu}$  [Orlova] sont facilement amorphisés par les effets de la décroissance alpha. De même nous avons montré à l'aide de faisceau d'ions que  $\text{YPO}_4$  de structure zircon ne présente pas de recuit par alpha mesurable. Ceci signifie qu'il n'y a pas de recuit par alpha efficace dans ces matériaux, et que la présence des groupements  $\text{PO}_4$  dans la structure cristallographique n'est pas suffisante pour permettre un recuit par alpha.

D'autres matrices potentielles de stockage incluant dans leur composition des anions silicates ou titanates semblent aussi ne pas présenter de recuit par alpha. Ainsi, les zircons naturels contenant des actinides sont très souvent trouvés dans l'état métamict. De même, les matériaux à base de groupements titanate,  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{CaPuTi}_2\text{O}_7$  (structure pyrochlore) et la

zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , structure monoclinique) contenant des actinides s'amorphisent par la décroissance alpha [Clinard 2, Weber 7] et donc ne présentent pas de recuit par alpha efficace. Par ailleurs, des travaux sur  $\text{SrTiO}_3$  [annexe B] et une étude en cours sur  $\text{CaTiO}_3$  (deux céramiques de structure perovskite), montrent que le recuit par alpha est au moins 100 fois plus faible que dans la fluoroapatite phosphocalcique. Le tableau V-3 résumant l'état des études sur le recuit par alpha dans les différentes céramiques nucléaires montre que cet effet est très rare. Pour qu'il opère efficacement sur les défauts créés par les noyaux de recul, il faut une matrice combinant à la fois la structure apatitique et la présence majoritaire de groupements phosphate par rapport aux groupements silicate. Pour confirmer que cette propriété remarquable est bien caractéristique des matériaux à structure apatitique, des études sur d'autres structures à base de groupements phosphates telles que les orthophosphates à structure monazite ( $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{SmPO}_4$ ,...) ou le phosphate diphosphate de thorium doivent être menées.

Phosphates	Titanates	Silicates
<u>apatite</u>	<u>Pyrochlore</u>	<u>zircon</u>
<b><math>\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2</math></b>	$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{ZrSiO}_4$
<b><math>\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2</math></b>	$\text{CaPuTi}_2\text{O}_7$	<u>apatite</u>
<b><math>\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2</math></b>	<u>Zirconolite</u>	$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
$\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	
<u>NZP</u>	<u>Perovskite</u>	
$\text{NaPu}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{SrTiO}_3$	
<u>Orthophosphate à structure zircon</u>	$\text{CaTiO}_3$	
$\text{YPO}_4$		
$\text{LuPO}_4$		

**Table V-3 :. Céramiques sur lesquelles l'existence ou l'absence d'un recuit par alpha a pu être déterminée soit directement par faisceau d'ions ou indirectement par études des analogues naturels ou par dopage avec des actinides à vie courte. Les compositions chimiques reportées en gras présentent un recuit par alpha des défauts créés par les noyaux de recul.**

## **Chapitre VI**

**COMPETITION ENTRE LA CREATION ET  
LA GUERISON DES DEFAUTS DANS LES  
MATRICES APATITIQUES :**

**MODELISATION DU NIVEAU DE  
DESORDRE.**

L'amorphisation totale d'une matrice céramique est irréversible dans les conditions de température régnant dans un site de stockage ou d'entreposage. Comme nous l'avons montré dans chapitre I, en cas d'amorphisation le risque de relâchement des actinides dans la biosphère sera fortement augmenté. Par ailleurs, dans le chapitre IV, il a été montré qu'éviter l'amorphisation totale ne constitue pas une condition suffisante pour garantir des conditions optimales de confinement des radionucléides. Il est également nécessaire de maintenir un niveau de désordre inférieur à environ 20 ou 30 % correspondant au seuil de percolation des défauts. A partir de la mesure systématique des vitesses de création et de guérison des défauts présentée dans les deux précédents chapitres, l'évolution du désordre dans les apatites en fonction du temps de stockage ou d'entreposage a pu être déterminée. La première partie de ce chapitre conduit à l'établissement de l'équation différentielle gouvernant la variation de la fraction amorphe en fonction du temps, du débit de dose et de la température dans les apatites contenant des émetteurs alpha. La seconde partie présente des applications de cette équation, en considérant l'incorporation de quelques pour-cent en masse, d'un actinide à vie courte,  $^{244}\text{Cm}$ , ou d'un actinide à vie longue,  $^{239}\text{Pu}$ , dans les deux compositions d'apatites le plus souvent considérées :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ .

## **I. Établissement de l'équation différentielle gouvernant l'évolution du désordre dans une matrice apatitique**

L'équation différentielle contrôlant l'évolution du désordre d'une matrice traduit la compétition entre les taux de création et de guérison des défauts. La guérison est décrite sous la forme d'un terme lié au recuit des défauts sous l'action de la température, auquel s'ajoute dans le cas des apatites, le terme correspondant au recuit des défauts par le dépôt d'énergie électronique des particules alpha.

### **A. Création des défauts**

Les expériences de MET *in situ* présentées dans le chapitre IV ont montré que la création de désordre dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [Soulet 2] et dans  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  [Soulet 3] suit le modèle d'impact direct. Ce modèle s'applique aussi au cas de  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopé avec  $^{244}\text{Cm}$ . [Weber 1 et 3]. Il semble donc s'appliquer à toute la gamme de composition d'apatites

phospho-silicatées. Si on suppose qu'il n'y a pas de recuit des défauts, la variation de la fraction amorphe  $dy_{\text{création}}$  est alors donnée par l'équation (VI-1).

$$dy_{\text{creation}} = V_0(T)[1 - y]dD \quad (\text{VI-1})$$

où  $V_0(T)$  est le volume amorphe moyen créé par un recul alpha à une température  $T$ ,  $(1-y)$  représente la fraction de l'échantillon encore cristalline et  $dD$  est le nombre de décroissance alpha par centimètre cube.

### **B. Recuit thermique**

Selon un principe bien connu, un matériau endommagé par irradiation tendra toujours à restaurer son ordre cristallin pour éliminer l'énergie potentielle emmagasinée dans les volumes désordonnés. Quand le modèle de l'amorphisation directe s'applique, les défauts isolés sont de petites zones amorphes et une recristallisation épitaxiale assistée par la température peut être observée. Le tracé du taux de désordre recristallisé en fonction de la température permet d'évaluer les paramètres définissant le recuit thermique que sont l'énergie d'activation thermique,  $E_a$ , et la fréquence de saut associée,  $F$ . Le recuit thermique des défauts isolés dans l'apatite n'a pas pu être caractérisé par RBS-C à cause du recuit très efficace des défauts isolés par les ions hélium d'analyse. Cependant, il a pu être évalué à partir de la mesure de la vitesse de recristallisation épitaxiale de couches amorphes [Ouchani 3]. Cette étude a été réalisée sur des monocristaux synthétiques de fluoroapatite phosphocalcique, le long de l'axe  $c$  et de l'axe  $\langle 110 \rangle$ , en mesurant par RBS-C le déplacement en énergie du front arrière du signal calcium pour des températures comprises entre 350°C et 560°C. Les différents paramètres de recuit thermique ( $E_a$  et  $F$ ) obtenus sont donnés dans le tableau VI-1.

Orientation	$E_a$ (eV)	$F$ (cm.an <sup>-1</sup> )
C axis	1.7	$3.5 \cdot 10^9$
$\langle 110 \rangle$	1.48	$6.4 \cdot 10^7$

**Tableau VI-1 : Fréquence de saut ( $F$ ) et énergie d'activation ( $E_a$ ) du recuit thermique de couches amorphes dans des monocristaux synthétiques de fluoroapatite phosphocalcique orienté selon l'axe  $C$  et selon l'axe  $\langle 110 \rangle$ .**

Pour appliquer ces résultats aux matrices fluoroapatite, il est nécessaire de pouvoir transposer ces vitesses de recuit de couches amorphes au cas des défauts isolés. Pour cela, il est possible d'obtenir un ordre de grandeur du recuit thermique de la fluoroapatite, à partir de l'aire moyenne estimée de l'interface entre le cristal et les zones amorphes et de la vitesse de déplacement de l'interface cristal-amorphe mesurée par Ouchani et al. A l'équilibre entre les taux de création et de recuit des défauts, on peut supposer une forme cylindriques des zones désordonnées de 20 nm de long. Le volume moyen élémentaire :  $v = V_0(T)/2 \text{ cm}^3$  correspond à une surface égale à  $s \text{ cm}^2$ . Si  $y$  est la fraction amorphe, dans un centimètre cube de matériau, nous avons un volume amorphe égal à  $y \text{ cm}^3$  et le nombre de zones amorphes est égal à  $y/v$ . La surface totale de ces interfaces est :  $S = ys/v \text{ cm}^2$  et par voie de conséquence, la fraction de désordre recuite est :  $dy = SdL$ , où  $dL$  est le déplacement de l'interface pendant l'intervalle de temps  $dt$ . La recristallisation  $dy$  est caractérisée par les paramètres de recuit thermique de la couche amorphe ( $E_a$ ,  $F$ ) et s'exprime par :

$$dy = -(s/v)yF\exp(-E_a/kT)dt \quad (\text{VI-2})$$

Il est important de noter que les calculs réalisés avec cette équation (VI-2) ne donneront qu'une valeur approchée de l'efficacité du recuit thermique à cause de l'incertitude sur l'aire totale estimée des défauts créés par les reculs alpha et de la relative imprécision des vitesses de recristallisation des couches amorphes qui, pour le stockage ou l'entreposage, doivent être extrapolées loin de la gamme des températures de mesure.

### ***C. Recuit par alpha***

Pour appliquer les résultats de MET *in situ*, présentés dans le chapitre V, au conditionnement des actinides dans la fluoroapatite, les deux points suivants doivent être considérés.

#### *(i) L'énergie de la particule alpha:*

si on suppose une répartition homogène des actinides, la distribution d'énergie de la particule alpha dans la matière traversée est comprise entre 0 et  $E_{\max}$  quelle que soit la position de l'actinide dans le solide.  $E_{\max}$  varie entre 4 et 6 MeV selon les radionucléides incorporés dans la

matrice. Comme nous l'avons montré pour la fluoroapatite, le facteur  $c(T)$ , correspondant au volume de désordre recuit par eV déposé dans la fraction amorphe (équation V-2), est indépendant de l'énergie de la particule alpha. Une valeur moyenne  $(dE/dx)_{moyen}$  peut donc être utilisée pour la densité d'énergie déposée le long du parcours de la particule alpha dans le solide.

(ii) *Le nombre de particules alpha traversant une surface d'un centimètre carré dans la matrice.*

Dans la phase hôte des actinides, l'évolution de la fluence  $d\phi$  est directement proportionnelle au débit de dose  $dD$  exprimé en événements alpha par centimètre cube :  $d\phi = kdD$ .  $dD$  dépend de la concentration des actinides et de leurs périodes de désintégration radioactive. Pour déterminer la constante  $k$ , il faut considérer un volume élémentaire  $dV$  localisé à une distance  $x$  d'un plan S. Le nombre  $dN$  de particules alpha ayant un parcours  $R$ , émis à partir de ce volume élémentaire est alors  $dN = dVdD$ . Leur probabilité  $P$  de traverser le plan S est égale à  $P = (R-x)/2R$ .  $P$  varie donc de façon linéaire de 0,5 (pour  $x = 0$ ) à 0 (pour  $x = R$ ) et sa valeur moyenne est 0,25. En conséquence, la fluence à travers le plan S est égale au nombre de décroissances alpha prenant naissance dans une couche de matrice d'épaisseur  $R/4$ , si on considère seulement un côté du plan S (*i.e.* à la surface du colis) ou  $R/2$  si les deux côtés du plan S sont pris en compte (*i.e.* à l'intérieur du matériau). Dans le matériau massif  $k$  est donc égal à  $R/2$  et l'incrément de fluence  $d\phi$  est alors donné par :  $d\phi = R/2 dD$ .

L'évolution de la fraction de désordre,  $dy$ , sous irradiation directionnelle d'ions hélium est donnée par l'équation (I-2). Elle peut alors être réécrite pour une matrice dopée de façon homogène avec des émetteurs alpha et prendre la forme :

$$dy = -c(T)y(dE/dx)_{moyen} R/2 dD \quad (VI-3)$$

Comme le produit  $R(dE/dx)_{moyen}$  est égal à l'énergie initiale des particules alpha, le taux de défauts recuits dans le matériau massif peut s'exprimer par :

$$dy = -c(T)y^{E/2}dD \quad (VI-4)$$

A la surface de la céramique, il prend la forme suivante :

$$dy = -c(T)y^{E/4}dD \quad (VI-5)$$

Quand le recuit par alpha est très supérieur au recuit thermique, le niveau de désordre dans le matériau massif est gouverné par l'équilibre entre la création des défauts (équation (VI-1)) et le recuit par alpha des défauts (équation (VI-4)) :

$$dy/dD = V_0(T)[1 - y] - yc(T)E/2 \quad (VI-6)$$

Il est important de noter que lorsque le niveau de désordre augmente, le taux de création qui dépend de la fraction cristalline,  $1-y$ , diminue et le taux de recuit qui dépend de la fraction amorphe,  $y$ , augmente. En conséquence, un équilibre du niveau de désordre dans la céramique apatitique peut être atteint. Pour  $dy = 0$ , la fraction amorphe à l'équilibre,  $y_{eq}$ , est donnée par l'expression suivante :

$$y_{eq} = V_0(T)/(V_0(T) + c(T)E/2) \quad (VI-7)$$

Cette équation (VI-7) s'applique tant que les défauts créés par chaque recul alpha peuvent être considérés comme isolés. Dans ce cas elle montre que le processus de recuit par alpha est caractérisé par le fait que le désordre à l'équilibre est indépendant de la concentration et de la période de désintégration radioactive des émetteurs alpha considérés puisque la fluence de particule alpha est toujours proportionnelle au nombre de recul alpha. Ce comportement est très intéressant car il ne limite pas la quantité d'actinides pouvant être incorporé.



### ***D. Modélisation du désordre dans les conditions de stockage ou d'entreposage des émetteurs alpha***

Dans le cas général, l'évolution de la fraction de désordre dans une matrice de conditionnement des actinides de composition apatitique peut donc être exprimée par la compétition entre la création et le recuit des défauts incluant le recuit thermique. La combinaison des équations (VI-1, 2, et 4) fournit la variation,  $dy$ , de la fraction amorphe dans l'apatite contenant des émetteurs alpha en fonction du temps de stockage [Chaumont 1].

$$dy = V_0(T)[1 - y]dD - y[(s/v)F \exp(-E_a/kT)dt + c(T)E/2 dD] \quad (\text{VI-8})$$

Au début du stockage, des actinides à vie courte vont provoquer un fort débit de dose produisant une élévation de température. Elle aidera la matrice à se maintenir cristalline grâce à la réduction de la production de dommage et l'augmentation des vitesses de recuit thermique et de recuit par alpha. Mais, après une ou deux périodes radioactives ( $t_{1/2}$ ) une part importante des décroissances alpha restera encore à venir alors que, comme dans le cas des actinides à vie longue, le débit de dose ne sera plus suffisant pour maintenir une température élevée. Durant toute la période de stockage des actinides, il est donc essentiel d'obtenir une évaluation précise du niveau de désordre, en prenant en compte l'évolution de la radioactivité et de la température de la matrice en fonction du temps.

Dans ce but, l'équation (VI-8) peut être mise sous la forme suivante :

$$\frac{dy}{dt} + y\left[\frac{dD}{dt}(V_0(T) + c(T)E/2) + R(T)\right] = V_0(T)\frac{dD}{dt} \quad (\text{VI-9})$$

avec  $R(T) = (s/v)F \exp(-E_a/kT)$

Dans cette expression,  $\frac{dD}{dt}$  est l'activité alpha dépendante des concentrations initiales  $N_0$  des actinides incorporés, de leur période  $t_{1/2}$  ainsi que des périodes des éléments fils.

L'évolution de l'activité alpha en fonction du temps peut être calculée, en revanche, l'évolution de la température du stockage n'est pas encore bien déterminée. Dans le cadre de notre travail qui constitue une première approche du comportement de la matrice, les termes  $V_0(T)$ ,  $c(T)$  et  $R(T)$  ont été considérés à une température  $T$  fixe. Malgré cette approximation, l'équation différentielle (VI-9) ne peut être que partiellement résolue. Cette résolution utilisant les conditions initiales :  $y = 0$  et  $D = 0$  à  $t = 0$  conduit à l'équation (VI-10) où la fraction amorphe,  $y$ , apparaît en fonction de la dose cumulée  $D$  [Annexe F] :

$$y = y_{eq} [1 - (1 + I(t)R(T)) \exp(-(V_0(T)D / y_{eq} - R(T)t))] \quad (VI-10)$$

avec  $I(t) = \int_0^t \exp[(V_0(T)D / y_{eq} + R(T)u)] du$  et la constante,  $y_{eq}$ , définie par l'équation

(VI-7). L'intégrale  $I(t)$  étant indéfinie, une résolution numérique doit être réalisée pour déterminer  $y$  en fonction du temps. Il est à noter que si les vitesses de recuit thermique,  $R(T)$ , et de recuit par alpha,  $c(T)$ , sont nulles, on retrouve l'équation (IV-2).

L'expression (VI-10) s'applique uniquement au cas des matrices dans lesquelles, d'une part, le processus d'amorphisation est contrôlé par le modèle d'impact direct et, d'autre part, les volumes désordonnés peuvent être considérés comme isolés. L'annexe B décrit la modélisation du désordre dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$  qui s'amorphise par un mécanisme différent [Soulet 4 et 5] et qui a une efficacité de recuit thermique importante [Soulet 4].

## II. Application du modèle aux fluoroapatites

L'équation différentielle (VI-9), a permis de calculer l'évolution du désordre pendant tout le temps nécessaire au conditionnement des actinides dans les apatites de composition:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  chargés avec des actinides.

Pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  l'incorporation de 1% en poids d'actinide a été considérée pour ne pas trop modifier la composition chimique du matériau et donc ses propriétés physico-chimiques. Les calculs ont été réalisés à une température de stockage ou d'entreposage de 60°C supposée constante et avec deux actinides différents,  $^{239}\text{Pu}$  ( $t_{1/2} = 24110$  ans) et  $^{244}\text{Cm}$  ( $t_{1/2} = 18,1$  ans), pour mettre en évidence l'effet du débit de dose sur l'évolution du désordre.

Pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ , seule l'incorporation de  $^{244}\text{Cm}$  sera considérée. Cette composition pouvant incorporer une plus grande quantité d'actinides, une concentration de 10% en poids a été considérée. L'évolution du désordre sera calculée à 60°C puis à 100°C pour mettre en évidence l'effet important de la température sur les vitesses de création et de recuit des défauts.

### A. Loi de la désintégration radioactive

Les noyaux de  $^{239}\text{Pu}$  émettent une particule alpha de 5,15 MeV d'énergie. Les noyaux de recul associés,  $^{235}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 7 \times 10^8$  ans), possèdent une énergie de recul de 88 keV. Compte tenu de leur longue période radioactive, ces derniers seront considérés comme stables. L'activité alpha du colis,  $A(t)$ , et la dose cumulée,  $D(t)$ , sont données en fonction du temps par :

$$A(t) = \frac{dD}{dt} = N_0 \lambda_1 \exp(-\lambda_1 t) \quad (\text{VI-11})$$

$$D(t) = N_0 (1 - \exp(-\lambda_1 t)) \quad (\text{VI-12})$$

avec  $\lambda_1 = \ln 2 / t_{1/2}$ , la constante de désintégration radioactive de  $^{239}\text{Pu}$ .

Pour  $^{244}\text{Cm}$  ( $t_{1/2} = 18,1$  ans), la désintégration alpha donne naissance à des atomes de  $^{240}\text{Pu}$  ayant une énergie de recul égale à 95 keV. Ces derniers décroissent avec une période de 6570 ans vers  $^{236}\text{U}$  et l'énergie de recul mise en jeu est de 86 keV. La période de  $^{236}\text{U}$  égale à  $t_{1/2} = 2.4 \times 10^7$  ans permet de considérer ce noyau comme stable. L'énergie des particules alpha émises est égale à 5,8 et 5,16 MeV respectivement pour  $^{244}\text{Cm}$  et  $^{240}\text{Pu}$ .

Dans ce problème à deux corps radioactifs,  $A(t)$  et  $D(t)$  s'expriment par :

$$A(t) = \frac{dD}{dt} = \frac{N_0 \lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} [(2\lambda_2 - \lambda_1) \exp(-\lambda_1 t) - \lambda_2 \exp(-\lambda_2 t)] \quad (\text{VI-13})$$

$$D(t) = \frac{N_0}{(\lambda_2 - \lambda_1)} [(\lambda_1 - 2\lambda_2) \exp(-\lambda_1 t) + \lambda_1 \exp(-\lambda_2 t)] + 2N_0 \quad (\text{VI-14})$$

avec  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , les constantes de désintégration radioactive respectives de  $^{244}\text{Cm}$  et  $^{240}\text{Pu}$ .

Les concentrations initiales ( $N_0$ ) d'actinide, exprimées en nombre d'atome d'actinide par centimètre cube, intervenant dans  $A(t)$  et  $D(t)$  sont données dans le tableau VI-2 pour les différents dopages considérés.

Matrices	Actinide (An)	% An (en poids)	$N_0$ (An/cm <sup>3</sup> )
$\text{Ca}_{9,95}\text{An}_{0,05}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{SiO}_4)_{0,05}\text{F}_2$	$^{244}\text{Cm}$	1	$7,96 \times 10^{19}$
$\text{Ca}_{9,95}\text{An}_{0,05}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{SiO}_4)_{0,05}\text{F}_2$	$^{239}\text{Pu}$	1	$8,13 \times 10^{19}$
$\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{An}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	$^{244}\text{Cm}$	10	$8,75 \times 10^{20}$

**Tableau VI-2 : Concentrations initiales ( $N_0$ ) d'actinide (An), exprimées en actinides/cm<sup>3</sup> pour les différents dopages simulés de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ .**

## **B. Détermination des paramètres de création et de recuit**

Pour être en mesure de résoudre l'équation différentielle (VI-9), il faut déterminer les valeurs numériques de  $V_0(T)$ ,  $c(T)$  et  $R(T)$ . Pour la fluoroapatite phosphocalcique, ces paramètres sont connus en fonction de la température. En revanche pour la fluoroapatite à un silicate,  $V_0(T)$  et  $c(T)$  ne sont connus qu'à température ambiante et le recuit thermique, défini par  $R(T)$ , n'a pas été mesuré. L'évolution thermique de  $V_0(T)$ ,  $c(T)$  et  $R(T)$  a donc été supposée être la même que pour la fluoroapatite phosphocalcique pour un premier calcul de l'évolution du désordre en fonction du temps.

Par ailleurs, l'équation différentielle (VI-9) dépend de l'énergie  $E$  des particules alpha et du volume désordonné  $V_0(T)$  créé par un recul alpha, mais dans la filiation radioactive de  $^{244}\text{Cm}$ ,  $E$  et  $V_0(T)$  varie en fonction du temps puisqu'il y a deux noyaux émetteurs alpha différents  $^{244}\text{Cm}$  et  $^{240}\text{Pu}$ , ce qui complique le calcul. On peut pour simplifier le problème, considérer que comme la différence de masse entre les deux noyaux de recul ( $^{240}\text{Pu}$  et  $^{236}\text{U}$ ) est très faible, l'énergie de recul, et par conséquent  $V_0(T)$ , sont avec une bonne approximation proportionnels à l'énergie de la particule alpha. Si  $V_0(T)$  et  $E$  varient dans la même proportion, l'équation (VI-7) montre qu'il y a qu'une très petite influence sur le niveau de désordre à l'équilibre,  $y_{eq}$ . Ainsi, l'énergie de la particule alpha et la valeur de  $V_0(T)$  correspondant à l'actinide introduit dans l'apatite peuvent également être utilisées pour l'élément fils ( $^{240}\text{Pu}$ ).

### **1. Terme de création de défauts, $V_0(T)$**

Pour pouvoir utiliser l'équation différentielle (VI-9), il reste à définir le terme de création de défauts qui est le volume amorphe moyen  $V_0(T)$  créé par chaque recul alpha en fonction de la température de la matrice. Pour cela, on peut utiliser les volumes amorphes  $V(T)$  créés par les ions plomb de 320 keV dans les deux compositions d'apatite considérée (chapitre IV), en faisant l'hypothèse que les volumes  $V(T)$  et  $V_0(T)$  sont dans le rapport du nombre d'atomes déplacés, calculé par le code de calcul SRIM 2000 [Ziegler] (tableau VI-3).

Pour résoudre l'équation différentielle à 60°C et 100°C, les valeurs des  $V_0$  doivent être diminuées puisque le taux de création des défauts diminue quand la température augmente

(tableau VI-3). Le facteur de réduction de  $V_0(T)$  peut être évalué à partir des courbes donnant l'évolution de la dose critique d'amorphisation en fonction de la température [Ewing 3, Wang 1], puisque la dose nécessaire à l'amorphisation est inversement proportionnelle à  $V_0(T)$  lorsque le modèle d'impact direct s'applique. Dans la fluoroapatite phosphocalcique, la valeur de  $V_0$  obtenue expérimentalement à 25°C doit être diminuée par un facteur 1,3 et 1,7 respectivement pour 60°C et 100°C. Dans le cas de la fluoroapatite à un silicate pour obtenir les valeurs à 60°C et 100°C, il n'existe pas de données permettant de connaître la variation de  $V_0(T)$  en fonction de la température, nous utiliserons donc, en première approximation, les mêmes facteurs de réduction.

Matrices	$V(25^\circ\text{C})$ ( $\text{cm}^3$ )	An	$V_0(25^\circ\text{C})$ ( $\text{cm}^3$ )	$V_0(60^\circ\text{C})$ ( $\text{cm}^3$ )	$V_0(100^\circ\text{C})$ ( $\text{cm}^3$ )
$\text{Ca}_{9,95}\text{An}_{0,05}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{SiO}_4)_{0,05}\text{F}_2$	$3,3 \times 10^{-19}$	$^{244}\text{Cm}$	$1,14 \times 10^{-19}$	$8,8 \times 10^{-20}$	$6,7 \times 10^{-20}$
$\text{Ca}_{9,95}\text{An}_{0,05}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{SiO}_4)_{0,05}\text{F}_2$	$3,3 \times 10^{-19}$	$^{239}\text{Pu}$	$1,05 \times 10^{-19}$	$8,1 \times 10^{-20}$	$6,2 \times 10^{-20}$
$\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{An}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	$2,2 \times 10^{-19}$	$^{244}\text{Cm}$	$7,9 \times 10^{-20}$	$6,1 \times 10^{-20}$	$4,6 \times 10^{-20}$

**Tableau VI-3 : Terme de création de défauts isolés : volumes amorphes,  $V$ , créés par chaque ion plomb à 25°C ; volumes amorphes  $V_0$  créés par chaque recul alpha, à 25, 60 et 100°C pour 2 compositions de matrice fluoroapatite.**

## 2. Terme de recuit thermique, $R(T)$

Les vitesses de recuit thermique  $R(T)$  de défauts isolés sont extrapolées à partir des paramètres ( $E_a$ ,  $F$ ) [tableau VI-1], précédemment déterminés grâce à des mesures de recuit de couches amorphes effectuées à haute température sur des monocristaux de fluoroapatite phosphocalcique orientés selon l'axe  $c$  et selon la direction  $\langle 110 \rangle$  [Ouchani 3]. Ces valeurs ( $E_a$ ,  $F$ ) permettent d'évaluer les vitesses de déplacement de l'interface ( $dL/dt$ ) le long des directions cristallines  $\langle 110 \rangle$  et  $c$ . Elles sont respectivement de  $2,75 \times 10^{-15}$  cm/an et  $7,13 \times 10^{-17}$  cm/an à 60°C. Pour les défauts isolés, toutes les orientations cristallines sont présentes mais c'est l'orientation où le recuit est le plus rapide qui imposera sa vitesse.

Pour l'estimation du recuit thermique, les résultats obtenus le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  ont donc été utilisés. Ainsi, pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $R(60^\circ\text{C})$  est égal à  $7 \times 10^{-8}$  an $^{-1}$ , en utilisant l'équation (VI-2) avec un volume amorphe moyen :  $v = V_0(60^\circ\text{C})/2 \approx 4 \times 10^{-20}$  cm $^3$  et une

surface  $s \approx 10^{-12} \text{ cm}^2$ . Cette vitesse de recuit thermique correspond à une période de demi-vie ( $t_{1/2th}$ ) des défauts isolés égale à 10 millions d'années. Cette valeur obtenue par extrapolation de mesures réalisées à des températures beaucoup plus hautes, est entachée de grandes barres d'erreur. Elle est estimée à un facteur 5 près en tenant compte d'une incertitude de 0,1 eV sur l'énergie d'activation du recuit thermique.

La très longue durée de vie de ces défauts démontre que le recuit thermique est toujours négligeable lorsqu'il est comparé au processus de recuit par alpha sauf si (i) le débit de dose est très faible comme dans le cas des analogues naturels (ii) les températures de stockage ou d'entreposage sont élevées (tableau VI-4).

Pour  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  les différents  $R(T)$  ont été évalués en utilisant la même vitesse de déplacement de l'interface que pour la fluoroapatite phosphocalcique et les valeurs de  $V_0(T)$  intervenant dans le calcul de  $R(T)$  sont consignées dans le tableau VI-3 (tableau VI-4).

Matrices	Température (°C)	(dL/dt) (cm/an)	R(T) (an <sup>-1</sup> )	$t_{1/2th}$ (an)
$\text{Ca}_{9,95}\text{An}_{0,05}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{SiO}_4)_{0,05}\text{F}_2$	60	$2,75 \times 10^{-15}$	$7 \times 10^{-8}$	$10^7$
$\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{An}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	60	$2,75 \times 10^{-15}$	$7,5 \times 10^{-8}$	$9 \times 10^6$
$\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{An}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	100	$6,90 \times 10^{-13}$	$2,3 \times 10^{-5}$	30000

**Tableau VI-4** : Vitesse de recuit thermique,  $R(T)$  de défauts isolés et période de demi-vie thermique,  $t_{1/2th}$ , à 60 et 100°C pour 2 compositions de matrice fluoroapatite.

### 3. Terme de recuit par alpha, $c(T)$

Les expériences de MET *in situ*, décrits dans le chapitre V, ont permis de déterminer  $c(35^\circ\text{C})$ , le volume de cristal désordonné recuit par eV déposé par les particules alpha dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ . Comme l'équation (V-3) décrit l'évolution de  $c(35^\circ\text{C})$  en fonction du nombre de groupements silicate par maille, il est possible de déterminer précisément  $c(35^\circ\text{C})$  pour  $\text{Ca}_{9,95}\text{An}_{0,05}(\text{PO}_4)_{5,95}(\text{SiO}_4)_{0,05}\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{An}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ .

Dans la fluoroapatite phosphocalcique, l'énergie d'activation thermique du processus de recuit par alpha est de l'ordre de 0,1 eV. A 60 et 100°C, l'efficacité de recuit mesurée,  $c(35^{\circ}\text{C})$ , doit donc être augmentée respectivement d'un facteur 1,3 et d'un facteur 1,9. Cette énergie d'activation n'étant pas connue pour la fluoroapatite à un silicate, elle a été supposée identique à celle de la fluoroapatite phosphocalcique (tableau VI-5).

Matrices	$c(35^{\circ}\text{C})$ ( $\text{cm}^3/\text{eV}$ )	$c(60^{\circ}\text{C})$ ( $\text{cm}^3/\text{eV}$ )	$c(100^{\circ}\text{C})$ ( $\text{cm}^3/\text{eV}$ )
$\text{Ca}_{9.95}\text{An}_{0.05}(\text{PO}_4)_{5.95}(\text{SiO}_4)_{0.05}\text{F}_2$	$7,7 \times 10^{-26}$	$10,0 \times 10^{-26}$	$14,6 \times 10^{-26}$
$\text{Ca}_9\text{Nd}_{0.5}\text{An}_{0.5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	$2,5 \times 10^{-26}$	$3,2 \times 10^{-26}$	$4,7 \times 10^{-26}$

**Tableau VI-5 : Volume de cristal recuit par eV déposé par les particules  $\alpha$  pour 2 compositions de matrice fluoroapatite. Ce volume a été mesuré à 35°C (chapitre V), et évalué à 60 et 100°C grâce à l'énergie d'activation du recuit par alpha dans la fluoroapatite phosphocalcique égal à 0.1 eV.**

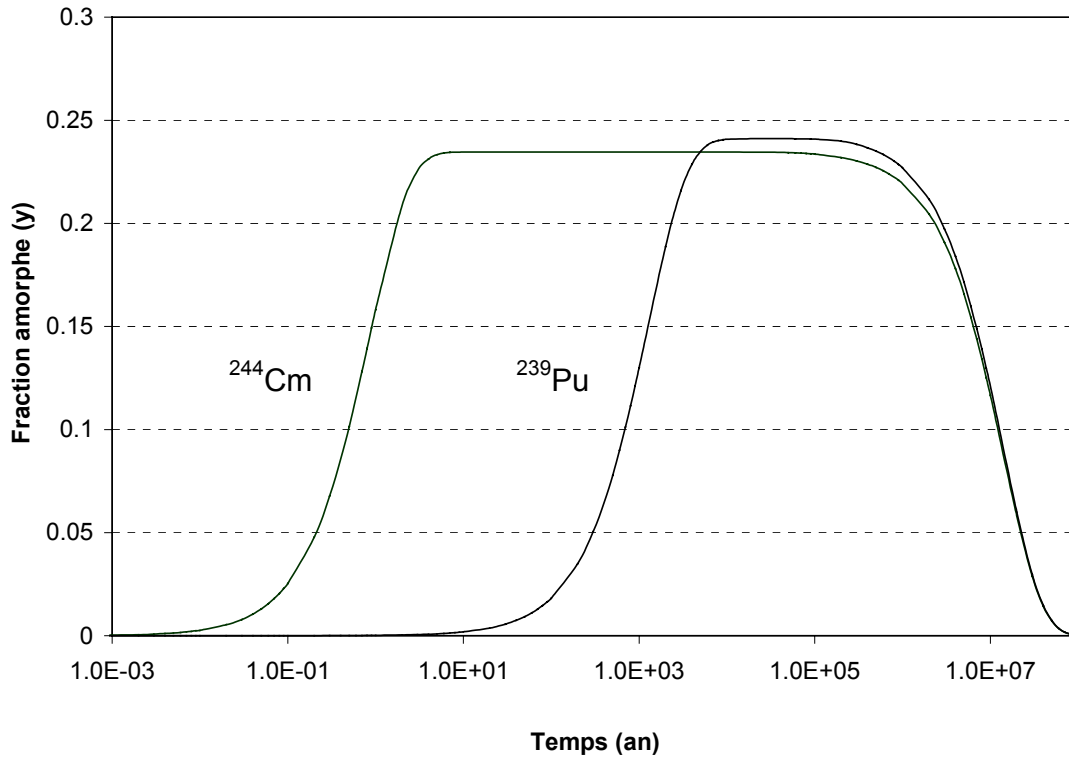
### ***C. Évaluation du désordre dans les fluoroapatites***

Avec les données regroupées dans les tableaux VI-2, 3, 4, et 5, l'équation (VI-10) peut être appliquée pour déterminer l'évolution du désordre dans le cas des fluoroapatites phosphocalciques dopées avec 1% de  $^{244}\text{Cm}$  et 1% de  $^{239}\text{Pu}$ . Les courbes obtenues à une température de stockage ou d'entreposage fixée à 60°C sont présentées sur la figure VI-1.

La figure VI-1 montrent que pour les deux actinides incorporés dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , le désordre atteint un plateau dont la hauteur dépend très faiblement de l'énergie des particules alpha. Il correspond à une fraction amorphe proche de 24% et est indépendant du débit de dose. Il est à noter que le temps pour atteindre l'équilibre est inversement proportionnel au débit de dose. En fait, ce temps de montée est proportionnel à la période de désintégration radioactive de l'élément incorporé, et inversement proportionnel à sa concentration dans la matrice. Ce temps de montée correspond approximativement à  $10^{19}$  décroissances  $\alpha$  par centimètre cube. A la fin de la vie des émetteurs alpha, ( $6 \times 10^4$  ans pour la chaîne du  $^{244}\text{Cm}$ , et  $2,5 \times 10^5$  ans pour le cas du  $^{239}\text{Pu}$ ), le débit de dose devient négligeable, mais le désordre reste constant jusqu'à ce que le temps écoulé soit assez long pour que le recuit thermique devienne efficace. Au delà d'un million

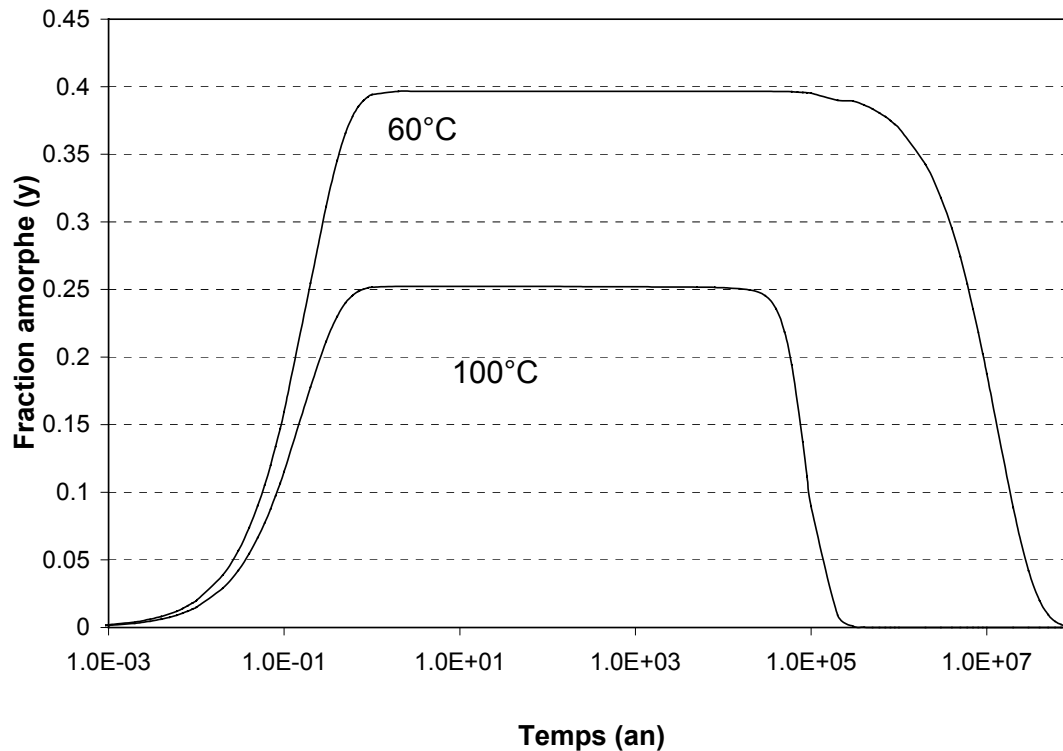


d'années le recuit thermique commence à opérer ( $t_{1/2th}(60^{\circ}C) = 10$  millions d'années), et le désordre décroît lentement jusqu'à zéro [Chaumont 1].



**Figure VI-1:** Evolution du niveau de désordre, en fonction du temps, et à une température fixée à 60°C, pour une matrice de fluoroapatite phosphocalcique chargée avec 1% de  $^{244}\text{Cm}$  ou de  $^{239}\text{Pu}$  ( $\text{Ca}_{9.95}\text{An}_{0.05}(\text{PO}_4)_{5.95}(\text{SiO}_4)_{0.05}\text{F}_2$ ).

La figure VI-2, présentent le cas de la fluoroapatite à un silicate dopée avec 10% de  $^{244}\text{Cm}$ , pour deux températures de stockage: 60 et 100°C. L'évolution montre qu'à 60°C et 100°C, le niveau de désordre augmente rapidement jusqu'à  $y_{eq} = 40\%$  et  $y_{eq} = 25\%$  respectivement. A 60°C, le niveau de désordre pourrait être en réalité plus haut que 40% car l'hypothèse que les défauts restent isolés n'est plus totalement vraie. On atteint ensuite un régime d'équilibre entre la création et la guérison des défauts. La différence entre les niveaux d'équilibre obtenus pour les deux températures de stockage considérées est due à l'augmentation de l'efficacité de recuit par alpha,  $c(T)$ , et à la réduction de  $V_0(T)$  avec la température. A la température de 100°C, le niveau de désordre décroît plus rapidement jusqu'à zéro à cause d'un recuit thermique beaucoup plus efficace ( $t_{1/2th}(100^{\circ}C) = 30000$  ans au lieu de  $t_{1/2th}(60^{\circ}C) = 9 \times 10^6$  ans) [Soulet 3].



**Figure VI-2:** Evolution du niveau de désordre, en fonction du temps, et à une température fixée égale à 60 ou 100°C, pour une matrice de fluoroapatite à un silicate chargée avec 10% de  $^{244}\text{Cm}$  ( $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0.5}\text{An}_{0.5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ )

### ***D. Discussion***

Le recuit par alpha à une température constante, limite le niveau de désordre à une valeur fixe dans les fluoroapatites malgré la variation du débit de dose. En conséquence, pour les matrices apatitiques suffisamment sensibles au recuit par alpha, la quantité d'actinide n'est pas un paramètre critique influant sur le niveau de désordre à la condition de rester à la même température. En revanche, la température, est un paramètre important à considérer. En effet, à 60°C, le niveau de désordre à l'équilibre de la fluoroapatite à un silicate (40%) est supérieur au seuil de percolation des défauts évalué à environ 20 ou 30% [Chaumont 1] alors qu'il n'est que de 25% à 100°C.

Comme il est essentiel de maintenir le taux de désordre en dessous du seuil de percolation des défauts pour limiter le taux d'endommagement dans la fluoroapatite, deux voies peuvent être considérées :

- (i) une augmentation de la température de stockage ou d'entreposage,
- (ii) une réduction de la quantité de silicate pour avoir une meilleure efficacité de recuit par alpha [Soulet 1].

Cette dernière solution suppose de conserver la formulation d'apatite énoncée dans le chapitre I :  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_{x-y}\text{An}_y(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$  [Carpéna 6] avec les conditions  $y < x$  et  $x \leq 1$ . Mais des résultats préliminaires ont montré que l'introduction des groupements silicates dans la structure apatitique diminue la vitesse d'attaque des zones endommagées (traces de fission) en solution acide [Carpéna 3]. En conséquence, la valeur de  $x$ , doit être déterminée pour obtenir le meilleur compromis entre la résistance chimique et l'efficacité de recuit par alpha pour minimiser le relâchement des actinides.

Des données plus précises sur la création, le recuit thermique et le recuit par alpha des défauts en fonction de la température sont encore nécessaires pour améliorer la connaissance et valider cette composition d'apatite comme matrice de conditionnement.

## **CONCLUSION**

Dans le cadre de l'étude des matrices potentielles de conditionnement des actinides émetteur alpha, seules deux compositions d'apatites avaient jusqu'à présent focalisé l'essentiel des travaux sous irradiation : la fluoroapatite phosphocalcique ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) dans laquelle Ouchani et al avaient mis en évidence le recuit par alpha et mesuré le recuit thermique d'une couche amorphe et l'oxyapatite ( $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) où une étude de création des défauts avait été menée. Parallèlement, des observations géologiques avaient montré que certains matériaux à structure apatitique pouvaient constituer de bonnes matrices de confinement des actinides et en particulier la fluoroapatite à un silicate. Afin de compléter ces études et de déterminer si ces minéraux qui résistent à la décroissance alpha dans la nature, seraient également stables dans les conditions plus drastiques du stockage ou de l'entreposage, les effets de la décroissance alpha ont été expérimentalement étudiés sur ces apatites.

Une des premières interrogations sur la capacité des apatites de confiner les actinides était de savoir si le phénomène d'exfoliation repéré dans des monocristaux de fluoroapatite et se produisant sous irradiation avec un faisceau d'ions hélium, pourrait intervenir également dans le cas des matrices par accumulation de l'hélium radiogénique. Ce travail a montré que l'exfoliation ne se produit pas sur les matériaux apatitiques polycristallins  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  probablement grâce à l'évacuation de l'hélium hors des grains par un réseau de microcanaux se frayant un chemin jusqu'à la surface si la concentration d'hélium est relativement uniforme. L'hélium s'achemine ensuite hors de l'échantillon grâce aux joints de grains. En revanche, ces microcanaux ont probablement un effet négatif sur la résistance chimique de la matrice car, dans les mêmes conditions d'attaque, il a été montré que la vitesse de dissolution d'une fluoroapatite irradiée avec des ions hélium est environ 8 fois supérieure à celle d'une apatite non irradiée.

L'impact de l'amorphisation partielle ou totale sur la vitesse de dissolution ayant malgré son importance fait l'objet de peu d'étude, nous avons comparé la vitesse de dissolution de la fluoroapatite cristalline et de la fluoroapatite amorphe. Cette vitesse s'est révélée environ 100 fois plus grande pour le matériau amorphe. Au cours du stockage ou de l'entreposage, il est donc indispensable d'éviter l'amorphisation totale de la matrice, mais il faut aussi limiter l'amorphisation partielle à un niveau inférieur à environ 20 ou 30% de désordre pour éviter une percolation entre les défauts favorisant la dissolution.

Nous avons ensuite déterminé le mécanisme et la vitesse de création des défauts dans la fluoroapatite phosphocalcique et dans la fluoroapatite à un silicate. Pour réaliser ces études, il a fallu développer une méthode de mesure *in situ* de l'endommagement sous irradiation reposant sur l'utilisation du microscope électronique à transmission couplé avec l'implanteur d'ions IRMA. Ces études ont montré que ces deux apatites, tout comme l'oxyapatite totalement silicatée décrite dans la littérature, s'amorphisent directement dans la cascade produite par chaque noyau de recul, et que l'amorphisation est rendue un peu plus difficile en présence d'un faible nombre de groupements silicate dans la composition.

Nous avons ensuite montré que pour prévoir le comportement d'une matrice au cours du temps, l'information sur la création des défauts est insuffisante et qu'elle doit être complétée par l'étude des cinétiques de recuit des défauts. Des travaux antérieurs avaient déjà montré que dans la fluoroapatite le recuit par alpha des défauts créés par les noyaux de recul est beaucoup plus efficace que le recuit thermique. C'est sur la base de cette observation importante que l'essentiel de notre travail a été orienté vers la mesure de l'efficacité du recuit par alpha en fonction des différentes compositions chimiques d'apatites. Le principal résultat que nous avons mis en évidence par microscopie *in situ* est que cette efficacité diminue très rapidement avec l'augmentation du rapport  $\text{SiO}_4/\text{PO}_4$  dans la fluoroapatite en accord avec l'observation des analogues naturels. L'efficacité du recuit par alpha diminue également lorsque l'anion fluor présent dans les tunnels est remplacé par un groupement hydroxyle. Au niveau de nos connaissances actuelles, le recuit par alpha semble n'exister que dans la structure apatitique et en présence de groupements phosphate majoritaires.

Avec le souci de modéliser le comportement des matériaux s'amorphisant directement dans la cascade et en prenant en compte la création et les recuits thermique et par alpha des défauts, nous avons établi l'équation différentielle gouvernant l'évolution du désordre de la matrice en fonction du temps, du débit de dose et de la température. Sa résolution dans le cas des apatites a confirmé que le niveau de désordre atteint un plateau indépendant du débit de dose. Il est dû à l'équilibre entre la création des défauts par les noyaux de recul et le recuit par alpha de ces défauts. Ce niveau de désordre maximum ne dépend que de la composition chimique des apatites et de la température de la matrice qui lorsqu'elle augmente, diminue la création et accélère le recuit des défauts.

La technique des faisceaux d'ions utilisée dans cette étude a permis d'obtenir des résultats intéressants en un temps relativement court. En particulier, ce travail a confirmé les résultats obtenus sur les analogues naturels et a permis de conclure sur la grande potentialité des apatites à forte teneur en groupements phosphate quant à leur utilisation comme matrice de conditionnement des actinides. La principale perspective de cette étude est maintenant de valider ces matériaux en actif en entreprenant par exemple, l'étude de la fluoroapatite à un silicate dopée avec des actinides à vie courte tel que le  $^{244}\text{Cm}$ .

En parallèle, des travaux complémentaires pourront être réalisés avec des faisceau d'ions. Ils concernent :

- (i) *l'effet de l'hélium radiogénique dans la fluoroapatite et son influence sur la résistance chimique.* Si cet effet est confirmé, malgré l'indépendance du débit de dose sur le niveau de désordre, il faudrait peut être limiter la concentration d'actinide pour rester à une concentration d'hélium raisonnable dans la matrice.
- (ii) *l'étude de la création et de la guérison des défauts à des températures supérieures à l'ambiante.* Ce travail doit être réalisé pour évaluer plus précisément le niveau de désordre à l'équilibre dans la fluoroapatite à un silicate.
- (iii) *l'étude de la lixiviation des matrices apatitiques couplées à des irradiations.* Comme les niveaux de désordre calculés dans la gamme de température attendue pour la matrice ne sont pas négligeables, ce travail doit être réalisé pour étudier l'influence de l'amorphisation partielle sur la résistance chimique de la matrice apatitique.

Enfin il est à noter que la méthode d'étude que nous avons développé au cours de ce travail peut être transposée à d'autres matrices potentielles. A titre d'exemple, nous avons déjà travaillé sur le titanate de strontium :  $\text{SrTiO}_3$  [annexe B]. Ce matériau montre un comportement très différent de celui des apatites autant pour l'amorphisation qui se produit par recouvrement de plusieurs cascades que pour la guérison des défauts qui est contrôlée par un recuit thermique efficace.

Parmi les autres céramiques envisagées comme matrices de confinement des actinides, on peut citer :

- (i) *les matériaux à structure monazite*. Ils sont intéressants à étudier car ils sont en général trouvés cristallins dans la nature malgré des quantités importantes d'actinides dans leur réseau.
- (ii) *le phosphate diphosphate de thorium*. Cette céramique étant essentiellement composée de groupements phosphate, elle pourrait être prédisposée au recuit par alpha.

Quant aux autres céramiques, leur comportement vis à vis de l'amorphisation est moins intéressant puisque le recuit par alpha est improbable et que la durée de vie thermique des défauts est souvent supérieure à 100 millions d'années. Il y a donc de fortes chances qu'elles ne conservent pas leur structure cristalline au cours du stockage ou de l'entreposage. Cependant, ces céramiques peuvent toujours être envisagées pour le conditionnement des actinides à condition d'étudier les propriétés des phases amorphes et de vérifier que dans les conditions réelles du stockage ou de l'entreposage, la transition cristal - amorphe n'augmente pas trop la surface spécifique de lixiviation.



## **ANNEXES**

## SOMMAIRES ANNEXES

**ANNEXE A** : Calcul du nombre de décroissances alpha cumulées dans les apatites naturelles du môle d’In Ouzzal.-----121

**ANNEXE B** : Article soumis à publication sur le  $\text{SrTiO}_3$  :  
« Competition between defect creation and annealing in nuclear waste forms, Part B : The  $\text{SrTiO}_3$  host lattice. »-----123

**ANNEXE C** : Interactions des ions avec la matière.  
-----124

**ANNEXE D** : Compléments d’information sur la RBS.  
-----128

**ANNEXE E** : Echauffement de l’échantillon de microscopie sous faisceau d’ions.  
-----135

**ANNEXE F** : Résolution de l’équation différentielle donnant la variation du désordre en fonction du temps. -----136

## **ANNEXE A : Calcul du nombre de décroissances alpha cumulées dans les apatites naturelles du môle In Ouzzal.**

Les minéraux apatitiques du môle de In Ouzzal, âgé de 2.1 milliards d'années, ont contenu de l'uranium et du thorium dans leur réseau. L'analyse à la microsonde nucléaire de ces minéraux [Carpéna 1], a révélé des quantités d'uranium variant entre 100 et 1000 ppm (parties par million massique) et des quantités de thorium comprises entre 5000 et 20 000 ppm. Pour évaluer la tenue de ces phases hôtes à l'auto-irradiation interne liée à ces actinides, il est nécessaire de déterminer la dose cumulée d'événements alpha subie par ces minéraux que l'on exprimera par gramme (événements  $\alpha$ /g).

Les émetteurs  $\alpha$  considérés sont le  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 1.41 \times 10^{10}$  ans), le  $^{235}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 7.04 \times 10^8$  ans) et le  $^{238}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 4.47 \times 10^9$  ans), tous trois parents d'une chaîne de décroissances radioactives naturelles (famille radioactive). Tous les éléments en filiation sont en équilibre séculaire, c'est à dire que leur activité à l'équilibre, durant les 2.1 milliards d'années considérés, est égale à celle de l'isotope père. En conséquence, à un instant  $t$  donné, le nombre de noyaux restant de l'élément père,  $N(t)$  est égal à :

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (\text{A-1})$$

où  $N_0$  est le nombre initial de radionucléides et  $\lambda$ , la constante de désintégration radioactive du père ( $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ ) et le nombre de noyaux pères désintégrés,  $N_d(t)$ , est égal à :

$$N_d(t) = N_0 (1 - \exp(-\lambda t)) \quad (\text{A-2})$$

Afin d'estimer le nombre de désintégrations alpha de toute la chaîne radioactive, il faut multiplier  $N_d(t)$  par le nombre d'alpha,  $n_\alpha$ , émis dans la chaîne allant du père jusqu'à l'obtention de l'élément stable de la filiation radioactive naturelle.

Si on appelle  $N_a$  le nombre d'Avogadro, le nombre de désintégration alpha par gramme cumulée à un instant  $t$  donné,  $N_{dc}(t)$ , produit par **un ppm initial** de radionucléides de masse atomique  $A$  serait :

$$N_{dc}(t) = n_{\alpha} N_d(t) = n_{\alpha} 10^{-6} N_a A^{-1} (1 - \exp(-\lambda t)) \quad (\text{A-3})$$

Compte tenu de la décroissance radioactive (équation (A-1)), il y a 2.1 milliards d'années les quantités d'uranium et de thorium étaient plus élevées que les quantités mesurées à la microsonde dans l'échantillon actuel, principalement pour  $^{235}\text{U}$  qui a la période de désintégration radioactive la plus courte.

Pour remonter à la quantité initiale de thorium, le nombre de ppm mesuré doit être multiplié par le facteur :  $F = \exp(2.1 \times 10^9 t_{1/2}) = 1.1$ .

Pour ce qui concerne l'uranium, compte tenu des deux isotopes à vie longue le calcul n'est pas aussi direct. Si on considère 100 atomes d'uranium, le rapport isotopique actuel donne 0.7 atomes de  $^{235}\text{U}$  contre 99.3 atomes de  $^{238}\text{U}$ . Les quantités mesurées actuellement doivent donc être multipliées par  $F = 7.9$  pour  $^{235}\text{U}$  et par  $F = 1.4$  pour  $^{238}\text{U}$  pour obtenir les quantités initiales des deux principaux isotopes de l'uranium. Cela correspond à une composition de 5.5 atomes de  $^{235}\text{U}$  et 137.5 atomes de  $^{238}\text{U}$  il y a 2.1 milliards d'années, soit un pourcentage de  $^{235}\text{U}$  égal à 3.8%.

En conséquence, pour **un ppm mesuré** de thorium ou d'uranium dans des minéraux naturels actuels (tableau A-1 pour le cas des minéraux du môle d'In Ouzzal), le nombre d'événements alpha par gramme cumulés ( $N_{ev}$ ) est donné par :

$$N_{ev}(t) = F n_{\alpha} 10^{-6} N_a A^{-1} (1 - \exp(-\lambda t)) \quad (\text{A-4})$$

$^A\text{X}$	$\lambda \text{ (an}^{-1}\text{)}$	$n_{\alpha}$	$F$	$N_{ev}$ (événements $\alpha/\text{g}$ )
$^{232}\text{Th}$	$4.92 \times 10^{-11}$	6	1.1	$1.68 \times 10^{15}$
$^{235}\text{U}$	$9.85 \times 10^{-10}$	7	7.9	$1.23 \times 10^{17}$
$^{238}\text{U}$	$1.55 \times 10^{-10}$	8	1.4	$7.9 \times 10^{15}$

**Tableau A-1 : Pour un ppm mesuré de thorium et d'uranium dans les minéraux du môle d'In Ouzzal, d'après l'équation A-4 nous avons  $N_{ev}$  événements alpha par gramme cumulés à considérer.**

**ANNEXE B : Competition between defect creation and annealing in nuclear  
waste forms**

**Part B : The  $\text{SrTiO}_3$  host lattice**

**S.Soulet, J. Chaumont, et J.C. Krupa**

**Soumis à publication dans :**

**Journal of Materials Research**

## **ANNEXE C : Interactions des ions avec la matière**

Le passage d'un faisceau d'ions à travers la matière peut induire diverses interactions entre les ions incidents et les atomes de la cible, qui sont autant de mécanismes de perte d'énergie.

### **1. Principaux processus d'interaction**

Une particule incidente peut interagir de façon inélastique ou élastique avec les électrons ou les noyaux des atomes cibles. L'énergie et la masse de la particule vont gouverner, l'importance relative de ces deux types d'interactions.

Lorsque les ions possèdent une énergie inférieure à quelques keV par unité de masse atomique (uma), les collisions élastiques atome contre atome sont prépondérantes. Pour des énergies supérieures à une dizaine de keV / uma, les collisions inélastiques avec des électrons sont prédominantes. Ces dernières se traduisent par des phénomènes d'ionisation et d'excitation du milieu traversé.

### **2. Pouvoir d'arrêt**

Des particules chargées pénétrant dans la matière vont perdre leur énergie par une succession de collisions mettant en jeu les deux processus évoqués. En première approximation, le pouvoir d'arrêt des ions est la somme de ces deux pertes d'énergie (collisions élastiques atomiques et les collisions inélastiques électroniques) considérées comme indépendantes. On peut donc écrire :

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{nuc} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{el} \quad (C-1)$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{nuc}$  est prépondérant à basse énergie devant le pouvoir d'arrêt électronique  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{el}$ , c'est le domaine de l'implantation ionique. Ces collisions sont responsables de cascades de déplacements atomiques pouvant induire des modifications structurales comme l'amorphisation.

### 3. "Straggling" en ralentissement électronique

Des ions pénétrant dans la matière vont perdre leur énergie jusqu'à être thermalisés. Les nombreux chocs successifs nécessaires sont des processus discrets soumis à des fluctuations aléatoires qui induisent une dispersion en énergie  $\Delta E$  du faisceau (straggling).

La loi statistique représentant le straggling peut-être considérée comme gaussienne si cette perte d'énergie est faible devant l'énergie de la particule (inférieure à une valeur comprise entre 10% et 20%). [Bohr]

Soit  $\sigma^2$  la variance autour d'une perte d'énergie moyenne pour une particule traversant une épaisseur  $t$  de matière avec une densité atomique  $N$  :  $\sigma^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N Z t$  (C-2)

La dispersion en énergie s'écrit alors  $\Delta E = 2.356\sigma$ .

### 4. Parcours des ions

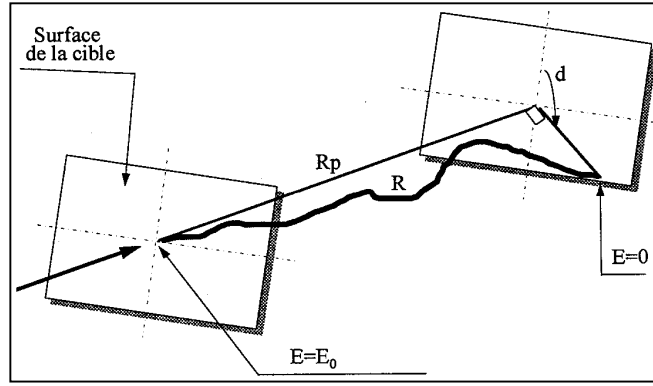
Pour des ions légers à haute énergie ou des ions lourds à très haute énergie, la perte d'énergie par ionisation intervient de façon importante en début de parcours. Il n'y a quasiment pas de chocs atomiques mais beaucoup de chocs inélastiques à petit transfert d'énergie et la trajectoire des ions est quasiment rectiligne. Les phénomènes de diffusion élastique atomique prendront de l'importance uniquement en fin de parcours.

Pour des ions lourds de basse ou moyenne énergie, le pouvoir d'arrêt nucléaire est prépondérant. Nous avons beaucoup de collisions atomiques sur l'ensemble du parcours.

Le parcours d'un ion dans la matière peut être donnée par l'intégrale suivante :

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE \quad (C-3)$$

Cette intégrale donne le trajet total de l'ion. Compte tenu de l'importance des chocs atomiques et donc des différents changements de direction, on définit le parcours projeté,  $R_p$  qui est la projection de  $R$  sur la direction perpendiculaire à la surface de la cible (figure C-1).



**Figure C-1: parcours projeté  $R_p$  sur la direction perpendiculaire à la surface de la cible, du parcours de longueur totale  $R$  d'un ion pénétrant dans la matière**

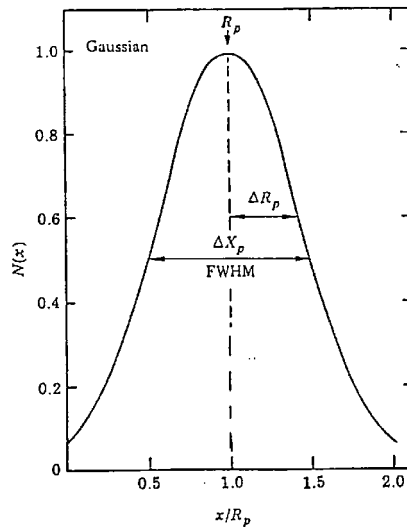
Les différentes collisions et déviations sont des phénomènes aléatoires qui vont induire autour de  $R_p$  une répartition statistique des ions thermalisés. En première approximation, elle peut être considérée comme une gaussienne caractérisée par  $R_p$  et  $\Delta R_p$  l'écart type correspondant à la largeur de la distribution en profondeur (figure C-2).

La concentration d'ions implantés à une profondeur  $x$  est donnée par l'expression suivante :

$$n(x) = N \exp - \left[ \frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad \text{avec} \quad N = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (C-4)$$

$N$ : concentration en atomes au maximum de la distribution, en atome par  $\text{cm}^3$ .

$\phi$ : nombre total d'atomes implantés ou dose ( en atome par  $\text{cm}^2$ ).



**Figure C-2 : Profil Gaussien pour des ions implantés à une profondeur  $R_p$ , avec un écart type de  $\Delta R_p$  et une largeur à mi-hauteur (notée FWHM) de  $\Delta R_p$ , et  $\Delta X_p = 2.35\Delta R_p$**



## 5. Simulation de la pénétration des ions dans la matière par le logiciel TRIM

On dispose d'un code de calcul permettant de calculer les paramètres des irradiations réalisées au cours de ce travail. Ce logiciel nommé TRIM (**TR**ansport of **I**ons in **M**atter) [Ziegler] simule la pénétration d'un projectile dans un matériau cible dans lequel les atomes sont placés aléatoirement. Le principe de calcul est basé sur la méthode de Monté-Carlo où la variable aléatoire est le paramètre d'impact. Il utilise une table de pouvoirs d'arrêt semi-empirique établie à partir de données expérimentales. Il permet ainsi de calculer principalement les distributions en fonction de la profondeur :

- des ions incidents implantés ( et notamment le parcours moyen  $R_p$ )
- des déplacements atomiques générés dans la cible.
- de l'énergie déposée par ionisation dans la cible.

A partir de la distribution en profondeur des déplacements atomiques générés par des ions irradiants, on peut calculer le nombre de déplacements par atome (dpa), c'est à dire, le nombre de fois qu'un atome de la cible sera déplacé par une dose d'ions définie.

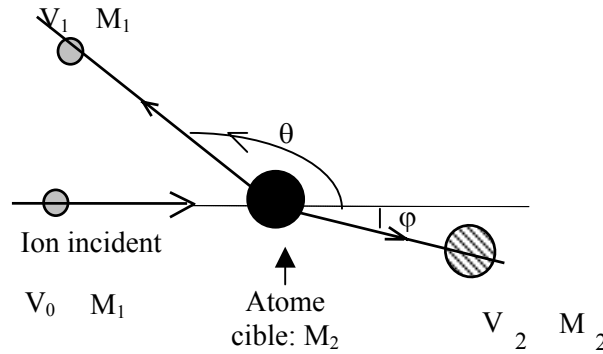
Pour définir ce nombre de dpa, nous utilisons la distribution de défauts donnée en nombre moyen d'atomes déplacés (c'est à dire le nombre de lacunes créées) par un ion incident en fonction de la profondeur. La figure IV-3 est un exemple de ce type distribution pour le d'une irradiation avec des ions plomb de 320 keV.

## ANNEXE D : Compléments d'information sur la RBS.

### 1. Calcul du facteur cinématique de la RBS

La rétrodiffusion d'ions légers se produit au cours d'une collision élastique à deux corps (figure D-1). Dans le système du laboratoire, la conservation de l'énergie est donnée par  $E_0 = E_1 + E_2$ . et la conservation de la quantité de mouvement par le système (D-1).

$$\begin{cases} M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \phi \\ 0 = M_1 v_1 \sin \theta + M_2 v_2 \sin \phi \end{cases} \quad (D-1)$$



**Figure D-1:** Schéma d'une collision élastique (en rétrodiffusion) entre un ion de masse  $M_1$  et un atome de masse  $M_2$  dans le référentiel du laboratoire, avec  $V_0$  et  $V_1$  les vitesses de l'ion respectivement avant et après le choc, et  $V_2$  la vitesse de l'atome choqué, ce dernier étant initialement au repos.

En éliminant  $\theta$  dans le système (E-1), on obtient l'énergie de recul  $E_2$  de l'atome cible :

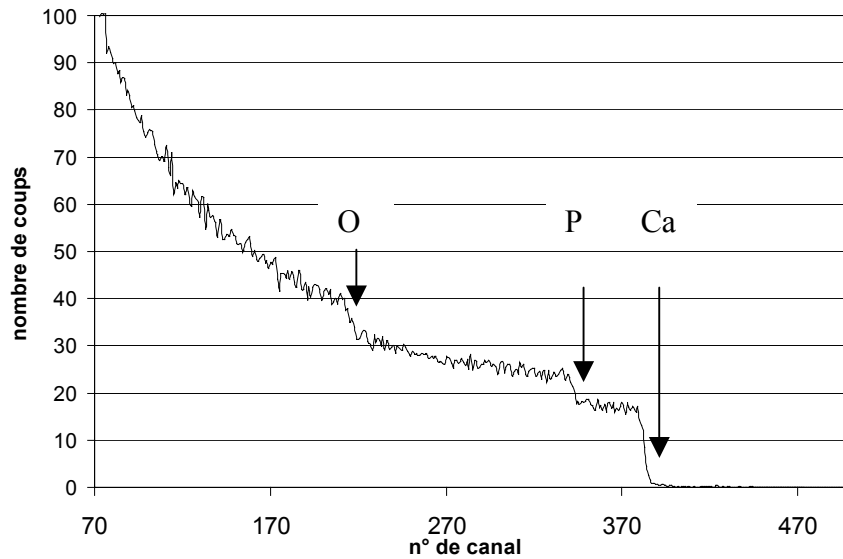
$$E_2 = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \phi \quad (D-2)$$

Si maintenant on élimine  $\phi$  puis  $v_2$ , on démontre que le rapport des vitesses des particules diffusées sur leur vitesse avant le choc est :

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{\left[ \pm \left( M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cos \theta \right]}{(M_1 + M_2)} \quad (D-3)$$

$$\text{d'où avec } M_1 < M_2 \quad \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{\left( M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{(M_1 + M_2)} \right]^2 = K \quad (\text{D-4})$$

Ce rapport,  $K$ , appelé facteur cinématique dépend de  $M_1$ ,  $M_2$  et de la géométrie de détection liée à l'angle de rétrodiffusion  $\theta$  [Chu]. Il est compris entre 0 et 1, sa valeur est d'autant plus grande que la masse des noyaux cibles est élevée. En conséquence, plus l'atome de la cible a une masse élevée et plus l'énergie de rétrodiffusion est forte. Le spectre RBS présenté sur la figure (D-2) réalisé sur la fluoroapatite phosphocalcique avec des ions hélium de 1.6 MeV montrent les fronts correspondant à la rétrodiffusion des ions hélium sur des atomes présents en surface de nature chimique différente.



**Figure D-2** : spectre RBS réalisé sur un échantillon de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  avec des ions hélium de 1.6 MeV

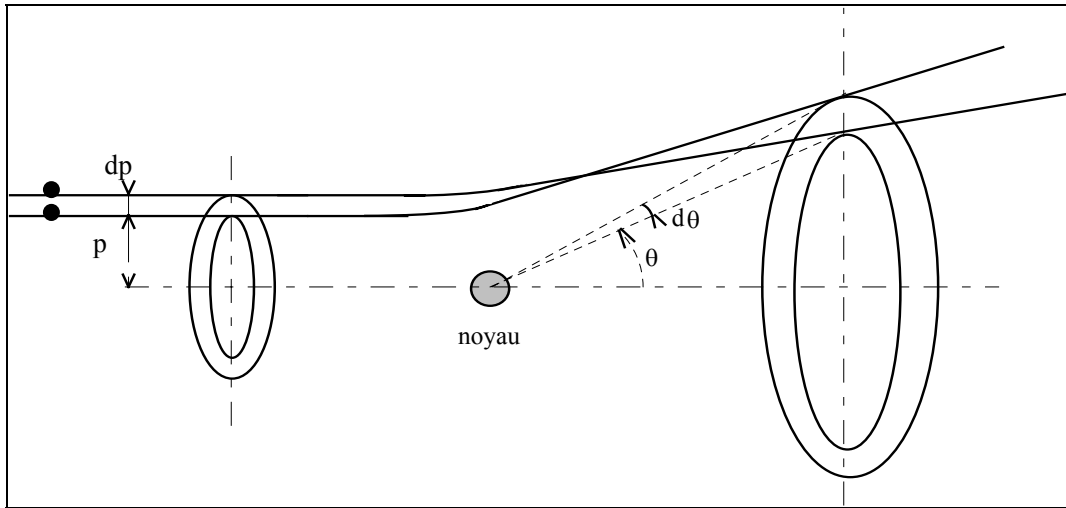
## 2. Section efficace de Rutherford

Quand une cible est bombardée par des ions, la probabilité d'interaction entre ces ions et les atomes du milieu traversé est donnée par la section efficace  $\sigma$  qui est la surface apparente présentée par chaque noyau d'atomes cibles aux ions incidents.

La RBS est réalisée en général avec des hélium de 1 à 4 MeV. On considère une interaction coulombienne entre deux charges positives schématisée sur la figure (D-3). On peut alors exprimer une section efficace différentielle  $d\sigma(\theta) = 2\pi p dp$ . Les ions dont la trajectoire initiale est comprise entre  $p$  et  $p+dp$  vont subir le même type de déflexion dans la direction comprise entre  $\theta$  et  $\theta+d\theta$ . Ainsi, l'expression de  $d\sigma$  en fonction de l'angle solide  $d\Omega$  d'angle au sommet  $d\theta$  est donc :

$$d\Omega = 2\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta \quad \text{d'où :}$$

$$\sigma_d = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{p \cdot dp}{\sin \theta \cdot d\theta} \quad (\text{D-5})$$



**Figure D-3 :** diffusion d'un ion sur un atome,  $p$  est le paramètre d'impact, qui correspond à la distance entre la trajectoire initiale de l'ion et l'axe de même direction passant par le centre du noyau cible.  $\theta$  est l'angle de diffusion

Les équations de cinématique étant plus simple à établir dans le système du centre des masses, on calcule l'expression du paramètre d'impact  $p$ , et par conséquent la formulation de  $d\sigma/d\Omega$  dans ce référentiel. Par la suite, l'expression de la section efficace différentielle de Rutherford  $\sigma_d$  dans le système du laboratoire nous donne :

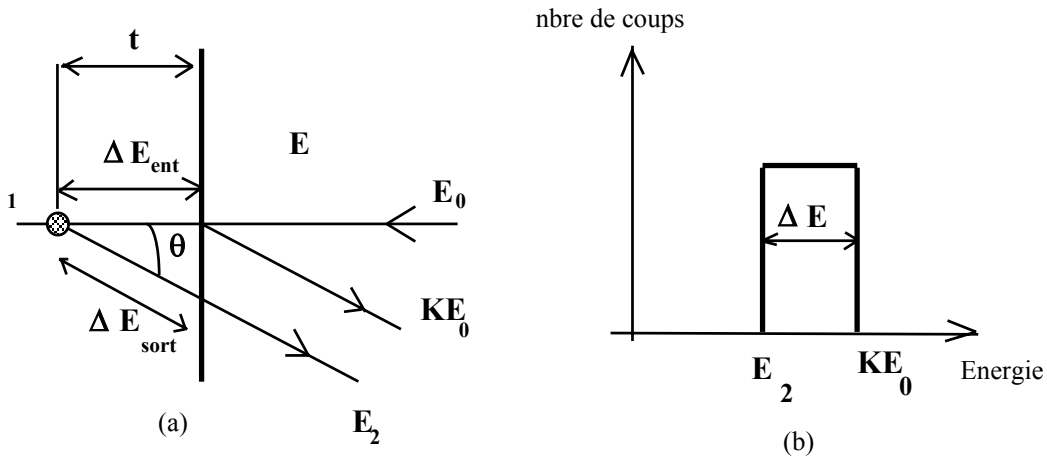
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left[ \cos \theta + \left( 1 - (M_1 / M_2)^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right]^2}{\left( 1 - (M_1 / M_2)^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2}} \quad (D-6)$$

C'est cette expression qui est utilisée pour les calculs de RBS. Il est important de noter qu'elle est fonction de  $\theta$ ,  $M_1/M_2$ ,  $1/E_0^2$ ,  $Z_1^2$ ,  $Z_2^2$ . Avec la section efficace  $\sigma_d$  proportionnelle à, on comprend pourquoi cette technique est peu sensible à l'analyse de cibles constituées d'éléments légers.

### 3. Analyse en profondeur : détermination de la profondeur d'interaction t

Soit un ion incident d'énergie  $E_0$ , il sera rétrodiffusé en surface avec l'énergie  $KE_0$ . S'il interagit à une profondeur  $t$  dans la cible épaisse, avant le choc, il va perdre son énergie par

interactions électroniques :  $\Delta E_{entree} = \int_0^t \frac{dE}{dX} \quad (D-7)$



**Figure D-4 :**

a) Perte d'énergie du faisceau incident dans un film d'épaisseur  $t$ .

b) Spectre RBS schématisé correspondant.

Si  $t$  est petit ( $<100$  nm) et si les ions incidents sont suffisamment énergétiques, on peut considérer le pouvoir d'arrêt  $dE/dx$  comme constant et (E-7) devient :

$$\Delta E_{entree} = \left. \frac{dE}{dX} \right|_{E_0} t \text{ (Approximation de l'énergie de surface)} \quad (D-8)$$

A la profondeur  $t$ , les ions sont rétrodiffusés avec une énergie  $E_1$

$$E_1 = K(E_0 - \Delta E_{entree}) \quad \text{peu différent de } KE_0 \quad (D-9)$$

Ils doivent alors retraverser le matériau pour atteindre le détecteur soit une nouvelle perte d'énergie  $\Delta E_{sortie}$  :

$$\Delta E_{sortie} = \left. \frac{1}{\cos \theta} \frac{dE}{dX} \right|_{KE_0} \quad (D-10)$$

On en déduit l'énergie des particules émergentes recueillies dans le détecteur :

$$E_2 = E_1 - \Delta E_{sortie} = KE_0 - \left( K \left. \frac{dE}{dX} \right|_{E_0} - \frac{1}{\cos \theta} \left. \frac{dE}{dX} \right|_{KE_0} \right) t \quad (D-11)$$

Le schéma de la figure (D-3) montre la différence d'énergie  $\Delta E$  qui est :  $\Delta E = KE_0 - E_2$ , c'est à dire :

$$\Delta E = \left( K \left. \frac{dE}{dX} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta} \left. \frac{dE}{dX} \right|_{KE_0} \right) t \quad (D-12)$$

A partir de la mesure expérimentale de  $\Delta E$  et de l'équation (D-12), la profondeur d'interaction  $t$  peut être déterminée.

#### 4. Dosage

Puisque la profondeur d'interaction des ions peut être connue, la RBS permet de faire des mesures quantitatives de couches minces ou de profils d'implantation, car on peut prendre l'intégrale  $S_x$  du pic spectral d'un élément  $x$  correspondant à  $S_x = N_x N_p (d\sigma/d\Omega) d\Omega$ , où  $N_p$  est le nombre de particules incidentes,  $N_x$  le nombre d'atomes de l'espèce  $x$ , et  $(d\sigma/d\Omega)$  la section efficace différentielle de Rutherford. L'intégrale  $S_x$  étant directement proportionnelle à la quantité d'élément  $x$  dans la couche mince de l'échantillon considéré, sa détermination expérimentale permet de doser  $x$ . On utilise souvent un échantillon de référence pour ramener le rapport des sections efficaces au rapport plus simple des  $Z^2$ .

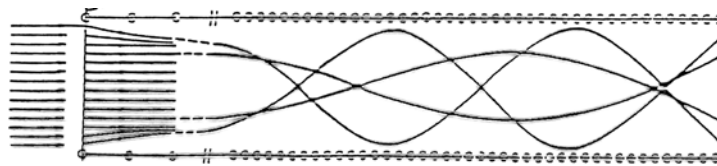
## 5. LA RBS associée à la canalisation (RBS-C).

### (i) principe

Lorsque la RBS est appliquée à un monocristal, il se produit un phénomène particulier si le faisceau d'ions est parallèle à une direction cristalline. Dans ce cas, les ions sont guidés par les potentiels des rangées d'atomes des plans ou des axes du réseau cristallin et la probabilité de rétrodiffusion devient très faible, c'est le phénomène de canalisation pouvant être axial ou planaire. L'utilisation de la RBS dans ces conditions permet de vérifier la qualité cristalline de l'échantillon ainsi que d'identifier et doser les atomes déplacés dans le réseau.

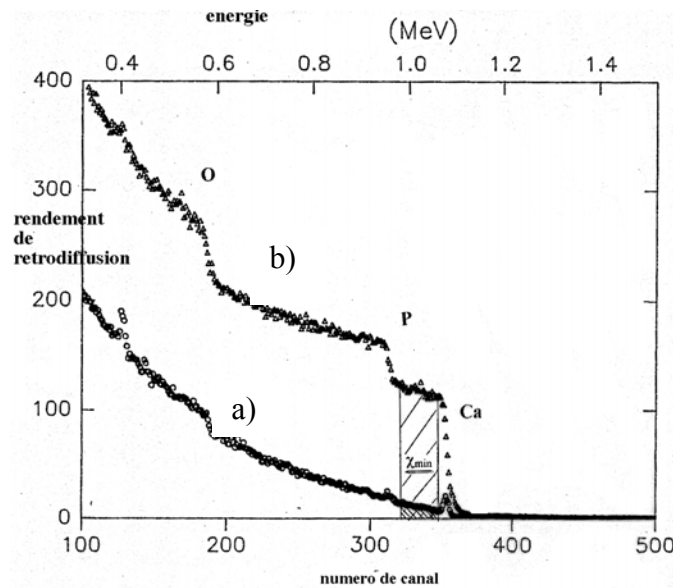
### (ii) Spectre RBS en canalisation :

Pour un faisceau aligné avec une direction cristalline, une très faible proportion des ions se trouve rétrodiffusée par les atomes de surface tandis que la majeure partie pénètrent dans le canal formé par les rangées d'atomes. Ces ions vont se présenter avec un certain angle d'incidence  $\Psi$  par rapport à la rangée d'atomes. On définit un angle limite  $\Psi_{1/2}$  dépendant de la densité atomique, de la masse des atomes du monocristal, ainsi que de l'énergie des ions incidents au-delà duquel les ions ont une énergie transverse trop élevée pour que les potentiels des rangées d'atomes les réfléchissent et par conséquent, ils sortent du canal. On dit qu'ils sont décanalisés.  $\Psi_{1/2}$  est en général de l'ordre de  $1^\circ$ . Si  $\Psi < \Psi_{1/2}$ , on a affaire aux ions non défléchis et aux ions diffusés avec des petits angles par les atomes de surface. Ces ions sont canalisés car leur énergie transverse est assez faible pour qu'ils soient défléchis par le potentiel des rangées d'atomes, ils vont alors osciller entre les rangées ou les plans atomiques sans pouvoir être rétrodiffusés (figure D-5).



**Figure D-5 :** Schématisation de la trajectoire de particules subissant une diffusion sur les premières couches d'un cristal, puis pénétrant dans un canal à l'intérieur du cristal. L'échelle en profondeur a été dilatée pour montrer les trajectoires des ions [Feldman]

Les spectres RBS enregistrés sur la fluoroapatite dans une direction de canalisation (spectre a) et dans une direction aléatoire (spectre b) sont présentés sur la figure (D-6). Le pic de surface visible des canaux 350 à 360 (spectre a) correspond à la rétrodiffusion sur la première couche atomique du monocristal. Après ces atomes de surface, le rendement de rétrodiffusion chute fortement du fait de la canalisation. Par la suite, on a une remontée progressive du rendement de rétrodiffusion. En effet, les ions se décanalisent de plus en plus avec la profondeur en interagissant avec les défauts cristallins ou les atomes déplacés par l'agitation thermique.



**Figure D-6 :** Spectres R.B.S. en et hors canalisation d'un échantillon de fluoroapatite phosphocalcique.

L'intérêt de la RBS associée à la canalisation est de pouvoir mesurer la qualité cristalline de l'échantillon et de faire des mesures d'évolution du désordre en fonction de différents paramètres tels que la température ou l'irradiation alpha. A l'aide des spectres alignés et non alignés (figure D-6), on définit,  $\chi$ , le taux de canalisation qui est le rapport du nombre d'ions détectés en canalisation sur le nombre d'ions détectés hors canalisation à une profondeur donnée. Ce rapport  $\chi$  est minimal ( $\chi_{\min}$ ) juste derrière le pic de surface.  $\chi_{\min}$  caractérise la qualité cristalline de l'échantillon. S'il y a présence de désordre à une profondeur donnée, la rétrodiffusion augmente et il apparaît dans le spectre canalisé, un pic dont la surface est proportionnelle au nombre d'atomes déplacés.



## **ANNEXE E : Echauffement de l'échantillon de microscopie sous faisceau d'ions.**

### **1. Cas du faisceau d'ions hélium de 160 keV**

Le courant d'ions utilisé au cours des irradiations d'ions hélium est de 500 nA. Ces ions déposent seulement 30 keV d'énergie puisque leur parcours (840 nm) est supérieur à l'épaisseur des zones utiles ( $\approx 100$  nm). L'irradiation dans la chambre du MET se faisant sur une surface de  $0.93 \text{ cm}^2$  la densité de puissance déposée est donc de  $16 \text{ mWatt/cm}^2$ .

L'inertie thermique d'une couche de 100 nm étant très faible, on arrive vite à un équilibre en température. Si on considère l'échantillon comme un corps noir, et que les zones minces évacuent la chaleur sur leurs deux faces uniquement par rayonnement, on peut écrire à l'équilibre :  $(T/T_0)^4 = (W/2 + W_0)/W_0$  (E-1)

où T est la température obtenue après le dépôt d'une densité de puissance W. A  $T_0 = 293\text{K}$  la puissance rayonnée par un corps noir est égale à  $W_0 = 42 \text{ mWatt/cm}^2$ . L'application de l'équation (E-1) permet ainsi de déterminer T égal à  $306^\circ\text{C}$ . L'échauffement des zones minces de l'échantillon sous le faisceau d'ions hélium serait alors de  $13^\circ\text{C}$ .

Ce calcul est optimiste car l'échantillon n'est sans doute pas un corps noir, cependant l'échantillon perd également de l'énergie par conduction thermique. Cette dernière est difficile à évaluer, mais le fait que dans la fluoroapatite phosphocalcique, la valeur de  $c(T)$  mesurée par microscopie électronique soit en accord avec celle mesurée par RBS, permet d'exclure un très fort échauffement. Il est donc vraisemblable de penser que l'élévation de température ne sera pas supérieure à  $15^\circ\text{C}$ .

### **2. Cas du faisceau d'ions plomb de 320 keV**

Le courant d'ions utilisé au cours des irradiations d'ions plomb deux fois chargés, est de 50 nA. Le parcours de ces ions (73 nm) étant inférieur à l'épaisseur des zones minces, la totalité de cette énergie y est déposée. La densité de puissance correspondante étant alors de  $8.6 \text{ mWatt/cm}^2$ , l'échauffement par ce faisceau d'ions a été considéré comme négligeable.

## **ANNEXE F : Résolution de l'équation différentielle donnant la variation du désordre en fonction du temps.**

L'équation différentielle (Equation VI-9) prenant en compte la production et le recuit des défauts isolés peut être partiellement résolue par une méthode standard en utilisant les conditions initiales :  $y = 0$  et  $D = 0$  à  $t = 0$ . Dans une première étape, l'équation (VI-9) sans second membre est considérée (ssm) :

$$\frac{dy}{dt} + y \left[ \frac{dD}{dt} (V_0(T) + c(T) \frac{E}{2}) + R(T) \right] = 0 \quad (\text{F-1})$$

La solution de l'équation (F-1) est obtenue en posant une constante  $K$  et  $D$  étant défini comme la dose de décroissance alpha cumulée par centimètre cube.:

$$y_{ssm} = K \exp[-(V_0(T) + c(T) \frac{E}{2})D - R(T)t]. \quad (\text{F-2})$$

la solution finale de l'équation (VI-9) est alors donnée par :

$$y = y_{ssm} + y_{part} \quad (\text{F-3})$$

où  $y_{part}$  est une solution particulière de l'équation (VI-9) définie par :

$$y_{part} = K(t) \exp[-(V_0(T) + c(T) \frac{E}{2})D - R(T)t] \quad (\text{F-4})$$

Cette équation peut être insérée dans l'équation (VI-9) pour obtenir  $K(t)$  :

$$K(t) = y_{eq} \int_{u=0}^t (V_0(T) + c(T) \frac{E}{2}) \frac{dD}{dt} \exp[(V_0(T) + c(T) \frac{E}{2})D + R(T)u] du \quad (\text{F-5})$$

avec  $y_{eq} = V_0(T) / (V_0(T) + c(T) \frac{E}{2})$  qui est une constante précédemment définie par l'équation (VI-7).

Après réarrangement l'équation (F-5) devient :

$$K(t) = y_{eq} [\exp[V_0(T)D / y_{eq} + R(T)t] - R(T)I(t)]$$

$$\text{avec } I(t) = \int_{u=0}^t \exp[V_0(T)D / y_{eq} + R(T)u] du \quad (\text{F-6})$$

la combinaison des équations (G-2, G-3, G-4 et VI-7) donne la fraction amorphe  $y$  :

$$y = (K + K(t)) \exp[-V_0(T)D / y_{eq} - R(T)t] \quad (\text{F-7})$$

cette équation peut être réécrite à l'aide de l'équation (F-6) pour donner :

$$y = y_{eq} + [K - y_{eq}R(T)I(t)] \exp(-V_0(T)D / y_{eq} - R(T)t) \quad (\text{F-8})$$

En utilisant les conditions initiales,  $y = 0$  et  $D = 0$  à  $t = 0$ , appliquées à cette dernière équation, on trouve :  $K = -y_{eq}$ . La solution de l'équation différentielle (VI-9) est donc :

$$y = y_{eq}[1 - (1 + R(T)I(t)) \exp(-V_0(T)D / y_{eq} - R(T)t)] \quad (\text{F-9})$$

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [Bohr]** N. Bohr, Mat. Fys. Medd.Dzan. Vid.Sellk. **18**, N°8 (1948).
- [Boudu]** R. Boudu, H Bouzigues, N. Morin, J.P. Pfiffelmann, Compte rendu Académie des Sciences, p275,1731 (1972).
- [Bouffard]** S. Bouffard, J. Carpéna et E. Grivet, Communication personnelle.
- [Boyer 1].** Synthèse et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : Application au nucléaire, Thèse Univ. Toulouse (1998).
- [Boyer 2].** L. Boyer, J. Carpéna et J.L. Lacout, Solid State Ionics, **95**, 121-129 (1996).
- [Boyer 3]** L. Boyer, J.M. savariault, et J.L. Lacout Acta Cryst, C54 (1998).
- [Boyer 4]** L. Boyer, M. Piriou, J. Carpéna, et J.L. Lacout, J. Luminescence (2000).
- [Bros]** R.Bros, J. Carpéna, V. Sere and A Beltritti Radiochimica Acta **74**, 277 (1996)
- [Carpéna 1]** J. Carpéna, J.R. Kienast, K Ouzegane, et C. Jehanno, Geol Soc Amer Bull, **100**, 1237-1243,1998.
- [Carpéna 2]** J. Carpéna, and J.L. Lacout, l'Actualité Chimique **2**,3-9 (1997).
- [Carpéna 3]** J. Carpéna, Etude en cours, Communication personnelle.
- [Carpéna 4]** J. Carpéna Rapport interne CEA, NT-SESD 92-21, (1992).
- [Carpéna 5]** J. Carpéna in *Advances in Fission Track Geochronology* edited by P. Van Den Hante and F.D. Eorte Eds, Kluwer Academic Publishers,81-92, (1998).
- [Carpéna 6]** J. Carpéna, L.Boyer and J.L. Lacout (1998), French Patent 98 11334
- [Carpéna 7]** Carpéna, V. Sere and J.R. Kienast (1995), Proceedings "Migration 95", St-Malo, France.
- [Carpéna 8]** J. Carpéna et J.L. Lacout (1993), French Patent 93 08676
- [Carpéna 9]** J. Carpéna et D. Mailhe, « Méthode de datation par les phénomènes nucléaires naturels, applications » édité par E. Roth et B. Poty (Masson France), 205-245 (1985).
- [Carter].** G. Carter, et R. Webb, Radiat. Eff Letters **43**,19-24(1979).
- [Chaumont 1]** J. Chaumont, S. Soulet, J.C. Krupa et J. Carpena (Soumis à publication dans J. Mater. Research.).
- [Chaumont 2]** J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, A.M. Lamoise et H. Bernas, Nucl. Instrum. Methods, B **9**, 344(1981).
- [Chu]** W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet " Backscattering spectrometry" New York, Academic press, (1978).
- [Clinard 1]** F.W. Clinard,Jr, D.S. Tucker, G.F. hurley, C.D. Kise et J. Rankin, in Scientific Basis

for Nuclear Waste Management VIII, édité par C.M. Jantzen, J.A. Stone, et R.C. Ewing (Mater. Res. Soc Symp. Proc. **44**, Pittsburgh,PA, p664 (1985).

[**Clinard 2**] F.W. Clinard, Jr, D.E. Peterson, D.L. Rohr, and L.W. Hobbs, J. Nucl. Mater. **126**, 245 (1984).

[**Cottureau**] E. Cottureau, J. Camplan, J. Chaumont, and R Meunier, Mat Sci. Engin. B **2**, 217(1989).

[**Donazzon**] B. Donazzon « *Céramiques apatitiques basse température : élaboration, propriétés* ». Thèse INP-Toulouse(1998).

[**Dozol**] J.F. Dozol et M. Neuilly, Analyse isotopique des terres rares contenue dans le minéral d'Oklo. dans le phénomène d'Oklo. A.I.E.A (Vienne), 357-369 (1975).

[**Dran**] J.C. Dran, Solid state Phenomena, **30-31**, 367-378 (1993).

[**Duff**] E.J. Duff J. Chem. Soc. London (A),**64**, 1156–1174 (1972).

[**Elliot**] J.C. Elliot, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, édité par Elsevier, Studies in Inorganic Chemistry (1982).

[**Ewing 1**] R.C. Ewing, W.J. Weber, et F.W. Clinard, Progress in Nuclear Energy, **29**, N°2,63-127 (1995).

[**Ewing 2**] R.C. Ewing Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **91**,22-29(1994).

[**Ewing 3**] R.C. Ewing, L.M. Wang et W.J. Weber, Materials Research Society Proceedings **373**, 347(1995).

[**Faure**] N. Faure, C. Borel, R. Templier, M. Couchaud, C. calvat et C. Wyon, Optical Materials **6**, 293-303 (1996).

[**Feldman**] L.C. Feldman, J.W. Mayer « *Fundamentals of surface and thin film analysis* » Amsterdam, Hollande.

[**Fleet 1**] M.E. Fleet et Y Pan Amer. Miner., **80**, 329-335 (1995) ; M.E. Fleet et Y Pan Amer. Miner., **82**, 870-877 (1997).

[**Fleet 2**] M.E. Fleet et Y Pan, Solid State chemistry, **112**, 78-81 (1994).

[**Fleisher**] R.L. Fleisher, P.B. Price, R.M. Walker J. of Appl. Phys., **36**, 3645 (1965).

[**Foltyn**] E.M. Foltyn, F.W. Clinard, Jr, J. Rankin et D.E. Peterson J. Nucl. Mater, **136**, 97 (1985).

[**Freer**] Contrib. Mineneral. Petrol, **76**, 440 (1981).

[**Gibbons**] J.F.Gibbons, Proc.IEEE, **60**, 1062(1972).

- [Greenwood]** N. Greenwood, A. Earnshaw The Actinide Elements (Z=90-103) Chemistry of the Elements, Edité Par Pergamon Press, 1450-1486 (1990).
- [Hugson]** M.R. Hugson, J.E. Sen Gupta Am Mineral., **49**, 937-951 (1991).
- [Lindberg]** M.L. Linberg et B. Ingram, U.S. Geol Sur, prof paper 501-B,64 (1964).
- [Liu]** G.K. Liu, J.S. Luo, C.-K. Loong, M.M. Abraham, J.V. Beitz, J.K. Bates et L.A. Boatner, Materials Research Society Proceedings **506**, 921(1998).
- [Lumpkin 1]** G.R. Lumpkin, et R.C. Ewing, Phys. Chem.minerals, **16**, 2 (1988).
- [Meis]** C. Meis, J.D. Gale, L. Boyer, J. Carpena et D. Gosset J. Phys Chem A, **104**, 5380-5387 (2000).
- [Meldrum 1]** A. Meldrum, L.A.Boatner et R.C. Ewing, MRS Proceedings **439** (1996)
- [Meldrum 2]** A. Meldrum, L.A.Boatner et R.C. Ewing, J.Mater.Res. **12**, N°7, 1816-1827(1998).
- [Meldrum 3]** A. Meldrum, L.M. Wang, and R.C. Ewing, Nucl. Instrum. Methods Phys.Res B **116**,220-224(1996).
- [Orlova]** A.I. Orlova, Y.F. Volkov, R.F. Melkaya, L.Y. Masterova, I.A. Kulikov, et V.A. Alferov, Radiochemistry **36**, 322 (1994).
- [Ouchani 1]** S Ouchani, J.-C. Dran and J. Chaumont, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **132**,447-451(1997).
- [Ouchani 2]** S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, Applied Geochemistry, **13**, N° 6, 707-714 (1997).
- [Ouchani 3]** S.Ouchani : *Etude par faisceaux d'ions des effets de la désintégration alpha sur la fluoroapatite: implications pour le stockage des déchets nucléaires*. Thèse Univ Paris XI (1997).
- [Pidgion]** R.T. Pidgion, J.R. O'Neil, L.T. Silver, Science **154**, 1538-1540 (1986).
- [Ruault]** M.O. Ruault, J. Chaumont et H. Bernas, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **209/210**, 351-356(1983).
- [Samec]** Contribution à l'étude des échangeurs d'ions de structure apatitique, Thèse Univ. Toulouse (1965).
- [Schack]** M.Schack « *Etude in situ de l'amorphisation des métaux par implantation ionique* » Thèse Univ Paris XI (1984)
- [Sénamaud]** N. Sénamaud, D. Bernache-Assollant, E. Champion, M. Heughebaert and C. Rey, Solid State Ionics , **101-103**, (1997) 1357.

- [**Sere**] V.Sere *Geochimie des minéraux néoformés à Oklo, histoire géologique du bassin d'Oklo: une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs*, Thèse Univ Paris VII, 226p(1995).
- [**Shewmon**] P.G. Shewmon, diffusion in solids (McGraw-hill, New York) (1963).
- [**Sinha**] A.K. Sinha, D.M. Wayne, et D.A. Hewitt, *Geochim Cosmochim Acta*, **56**, 3551-3560 (1992).
- [**Soulet 1**] S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, O Kaitasov, M.O. Ruault et J.C. Krupa ( à soumettre).
- [**Soulet 2**] S. Soulet, J. Chaumont, J.C. Krupa et J. Carpena et M.O. Ruault à paraître dans *J. Nuclear Mat* (2001).
- [**Soulet 3**] S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, J.C. Krupa et M.O. Ruault, (à soumettre).
- [**Soulet 4**] S. Soulet, J. Chaumont et J.C. Krupa (Soumis à publication dans *J. Mater. Research.*).
- [**Soulet 5**] S. Soulet, J. Chaumont, J.C. Krupa et J. Carpena ( à paraître dans *Radiations Effects* (2001).
- [**Sudarsanan**] K. Sudarsanan, P.E. Mackie et R. Young *Mat. Res. Bull*, **7**, 131-1336 (1972).
- [**Thomas**] G.J. Thomas et W. Bauer *Rad Effects*, **17**, 221-234 (1973).
- [**Tole**] M.P. Tole , *Geochim Cosmochim Acta*, **49**, 453-458 (1985).
- [**Traverse**] A. Traverse, M.O. Ruault, L. Mendoza-Zelis, M ; Schack, H. Bernas et J. Chaumont, *in Metastable materials formation by ion implantation* édité par S.T. Picraux and W.J. Choyke, Elsevier Science Publishing Company, Inc (1984).
- [**Turos**] A. Turos, O. Meyer\_, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **4**, 92-97 (1984).
- [**Valsami-Jones**] E. Valsami-Jones, K.V. Ragnarsdottir, A. Putnis, D Bosbach, A.J. Kemp, G. Cressey, *Chem. Biol* **151**, 215-233 (1998).
- [**Valyashko**] V.M. Valyashko, L.N. Korgarko, I.L. Khodakpovskiy *Geochemica*, **1**, 26-36 (1968).
- [**Wang 1**] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley and R.C. Ewing *in Hydroxyapatite & Related Materials*, edited by P.W. Brown and B. Constantz, CRC Press Inc., 243(1994).
- [**Wang 2**] S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, G.S. Was, et G.R. Lumpkin, *Nucl. Instrum. Methods Phys.Res B* **148**,704-709(1999).
- [**Webb**]. R. Webb et G. Carter *Radiat. Eff Letters* **42**,159-168(1979).



- [Weber 1]** W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de La Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H.J. Matzke, A.T. Motta, M.A. Nastasi, E.H.K. Salje, E.R. Vance, et S.J. Zinkle, *J.Mater.Res.* **13**,1434(1998).
- [Weber 2]** *J.Am. Ceramic Soc*,65, N°11,544-548.
- [Weber 3]** W.J. Weber, R.C. Ewing and A. Meldrum, *J. Nucl. Mater.* **250**, 147(1997).
- [Weber 4]** W.J. Weber, R.B. Gregor *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **46**, 160-164 (1990).
- [Weber 5]** W.J. Weber, *J. Amer. Ceram. Soc* **76**, 1729(1993).
- [Weber 6]** W.J. Weber, R.P. Turcotte, L.R. Bunnell, F.P. Roberts et J.H. Westsik, in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, édité par T.D. Chikalla et J.E. Mendel CONF-790420 (National technical Information Service, Springfield, VA),p294 (1979).
- [Weber 7]** W.J. Weber, J.W. Wald et H.J. Matzke, *J. Nucl. Mater*, **138**, 196 (1986).
- [Weber 8]** W.J. Weber et L.M. Wang *Nucl. Instrum. Methods Phys.Res B* **91**,63-66(1994).
- [Weber 9]** W.J. Weber, *J.Mater.Res.* **5**, No 11, 2687 (1990).
- [Weber 10]**. W.J. Weber, R.C. Ewing, and L.M. Wang, *J.Mater.Res.* **9**, No 3, 688(1994).
- [Weber 11]**. W.J. Weber *Nucl. Instrum. Methods Phys.Res B* **166-167**, 98-106(2000).
- [Woolfrey]** J.L. Woolfrey, K.D. Reeve, et D.J. Cassidy, *J. Nucl. Mater*, **108-109**, 739 (1982).
- [Wright]** Contribution à l'étude de l'influence des substitutions cationiques sur les propriétés d'échangeurs d'ions des apatites, Thèse Univ. Toulouse (1969).
- [Young]** R.A. Young, Colloque international du CNRS (230) Physico-Chimie et Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique, Paris, 10-15 Septembre, édité par le CNRS, 21-40 (1975).
- [Zhu]** C Zhu, et D.A. Sverjensky, *Geochem et cosmochem. Acta*,**55**, 1837-1858 (1991)
- [Ziegler]**. J.F. Ziegler, J.P. Biersack and D.J. Marwick, SRIM-2000 *The stopping and Range of ions in Matters* (IBM Corporation, New-York).